

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ имени А.В. ШУБНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

на правах рукописи

СТАРЧИКОВ СЕРГЕЙ СЕРГЕЕВИЧ

**Магнитные, структурные и электронные свойства наночастиц сульфидов и
оксидов железа с различной кристаллической структурой**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Любути́н Игорь Савельевич

Москва 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1. Структура и свойства объемных фаз сульфидов железа	14
1.1.1. Троилит.	17
1.1.2. Смитит.	18
1.1.3. Пирротин.....	18
1.1.4. Макинавит.....	20
1.1.5. Пирит и марказит	21
1.1.6. Грейгит	22
1.1.7. Халькопирит.	23
1.1.8. Кубанит.	24
1.1.9. Обобщение основных свойств сульфидов железа	25
1.2. Наноразмерные материалы и их отличие от массивных образцов. Квантовые размерные эффекты и эффекты поверхности. Особенности наноразмерных структур	27
1.3. Магнитные наночастицы и нанокомпозиты.....	29
1.3.1. Магнитные свойства. Критический размер наночастиц, суперпарамагнетизм, гистерезис, температура блокирования, магнитная анизотропия.	31
1.3.2. Некоторые применение нанокомпозитов.	43
1.3.3. Особенности свойств наночастиц сульфидов железа. Применение.....	46
1.4. Постановка задачи исследований. Обоснование выбора образцов и методов исследования.....	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	52
2.1. Мессбауэровская спектроскопия.....	52
2.1.1. Свободный атом. Энергия отдачи ядра при испускании и/или поглощении γ -кванта	53
2.1.2. Краткие сведения о параметрах мессбауэровских спектров	54

2.1.3. Описание установки. Мёссбауэровский спектрометр.....	65
2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	68
2.2.1. Основные физические принципы метода КРС	69
2.2.2. Особенности получения спектров КРС наноразмерных соединений	73
2.2.3. Схема экспериментальной установки.....	73
2.3. Магнитооптический дихроизм.....	75
ГЛАВА 3. НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ СУЛЬФИДА И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ.	76
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ХАЛЬКОПИРИТА CuFeS_2 И КУБАНИТА CuFe_2S_3	99
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NiAs . ПИРРОТИН FeS И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ С ДОПИРОВАНИЕМ Cr	119
ГЛАВА 6. МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ОБОЛОЧКАХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОКАПСУЛ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ.....	130
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	146
Список цитируемой литературы.....	147
БЛАГОДАРНОСТИ	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последнее десятилетие магнитные наноматериалы находят все большее применение в различных областях науки и техники, включая такие как микроэлектроника и спинтроника, сенсорная техника, биология, медицина, энергетика и другие [1]. Установлено, что магнитные наночастицы играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Ансамбли магнитных наночастиц играют важную функциональную роль, обеспечивая ориентацию бактерий в магнитном поле Земли. Магнитные наночастицы могут применяться в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений (в частности, в терапии рака с использованием эффекта гипертермии, обусловленного магнитным нагревом), для обнаружения, выделения, иммобилизации и модификации биологически активных соединений, клеток и клеточных органелл, а также в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии.

Среди магнитных наноматериалов композиты оксидов железа, такие как магнетит, гематит и маггемит уже давно изучаются и в настоящее время достаточно широко используются в микроэлектронике и медицине. Однако, многие особенности формирования структуры и свойств различных нанокompозитов, зависящие от методов приготовления, остаются малоизученными.

В отличие от оксидов железа, которые, как правило, являются диэлектриками, халькогениды переходных элементов в основном обладают полупроводниковой или металлической проводимостью, и целый ряд таких материалов принадлежит к семейству магнитных полупроводников [2]. В то же время к исследованиям наноразмерных объектов на основе магнитных халькогенидов долгое время не привлекалось большого внимания в основном из-за трудности синтеза таких материалов с хорошо выраженной структурой.

Однако в последнее время установлено, что например, наноструктуры сульфидов железа могут обладать уникальными физическими свойствами из-за поверхностных или квантово-размерных эффектов. Нанопровода, наностержни и нанокристаллы сульфидов железа стали объектом интенсивных исследований и рассматриваются как перспективные структурные блоки для магниточувствительных наноустройств, поэтому их магнитные характеристики вызывают особый интерес. Использование полупроводниковых нанокомпозиов в солнечных батареях может уменьшить их стоимость и улучшить их эффективность до значений соответствующих массивным материалам. Халькопириты такие, как CuAlS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 и CuFeS_2 – это полупроводники с очень широким распределением величины запрещенной зоны от 3.5 до 0.6 эВ, постепенно находят применение в солнечных батареях. Установлено, что наночастицы CuFeS_2 имеют большую величину запрещенной зоны (1.2 эВ), чем массивный халькопирит (0.6 эВ) и эта особенность зависит от размера и формы частиц [3,4]. Сравнивая термоэлектрические свойства наноразмерного халькопирита с массивным материалом, было также обнаружено огромное снижение теплопроводности и значительное увеличение коэффициента мощности (добротность) в 77 раз [3]. Также отметим, что в отличие от используемых в настоящее время термоэлектрических материалов на основе теллура, редко встречающегося, токсичного и дорогого элемента, сульфиды железа и меди более распространены в природе и менее токсичны [5].

В последние годы энергонезависимая память на основе фазового перехода (PCM) рассматривается как дешевая, производительная и универсальная замена общераспространенной флеш-памяти. Как правило, в основе этого типа памяти заложен обратимый фазовый переход кристалл – аморфное тело в халькогенидах ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и допированный Ag– или In– Sb_2Te) под действием электрического тока. Однако, недавно было показано [6,7], что в сульфиде железа FeS при определенных условиях охлаждения и нагрева возникает обратимый переход между ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием, вызванный

упорядочением вакансий. Это свойство может послужить основой для построения новых устройств РСМ памяти. В конце 2014 года стало известно об успешных результатах применения наночастиц FeS в качестве тераностического¹ агента для фототермальной терапии раковых опухолей с визуальным контролем по МРТ-изображению [8].

Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе наночастиц, близких по размерам и химическому составу, удастся далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться. Таким образом, именно широкое исследование структурных, электронных и магнитных свойств позволяет не только дать необходимые рекомендации по синтезу образцов, но и обнаруживать новые перспективные направления применения наноматериалов.

Цель работы и задачи исследования

Целью работы являлось получение новых данных о структурных, электронных и магнитных свойствах наночастиц и нанокомпозитов на основе сульфидов железа и их аналогов оксидов, а также сравнительный анализ свойств однотипных композитов сульфидов и оксидов.

В работе были поставлены следующие задачи:

- изучение свойств наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 (грейгит) методом мессбауэровской спектроскопии, анализ кривых намагниченности, определение температуры блокирования, анализ влияния условий синтеза на магнитные свойства наночастиц, сравнительный анализ свойств сульфида Fe_3S_4 и оксида Fe_3O_4 железа со структурой шпинели;

¹ Тераностика – объединение двух терминов [греч. *thera(peia)* — забота, уход, лечение и *(diag)nostikos* — способный распознавать]. Новый подход фармацевтических компаний, заключающийся в комплексном решении терапевтических проблем — одновременному созданию медицинского препарата и средств ранней диагностики соответствующего заболевания.

- изучение и сравнительный анализ магнитных и электронных свойств нанокompозитов тройных сульфидов железа с кристаллической структурой халькопирита CuFeS_2 и изокубанита CuFe_2S_3 ;

- изучение магнитных, структурных и электронных свойств наночастиц «чистого» пирротина FeS со структурой типа NiAs , а также пирротина, допированного хромом (Cr);

- исследование структуры и свойств магнитных наночастиц оксидов железа в оболочках полимерных микрокапсул, предназначенных для адресной доставки лекарств; применение методики комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) для исследования наночастиц оксидов и сульфидов железа.

Научная новизна

- Впервые изучены размерные эффекты и их влияние на магнитные свойства в наночастицах грейгита Fe_3S_4 . Показано, что в мелких частицах (> 10 нм) присутствует новая фаза нестехиометрического грейгита с катионными вакансиями $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$. Эта фаза аналогична известной оксидной фазе маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- Методами мессбауэровской спектроскопии и магнитного кругового дихроизма (МКД) впервые исследованы сравнительные характеристики наночастиц сульфида Fe_3S_4 и оксида Fe_3O_4 с однотипной кристаллической структурой. Установлено существенное отличие свойств этих материалов и предложено объяснение такого различия.
- Впервые изучены структура, магнитные и электронные свойства наночастиц магнитного полупроводника - халькопирита CuFeS_2 , синтезированных методом термического пиролиза. Установлено, что таким методом можно получать монодисперсные нанокompозиты CuFeS_2 , которые образуются при самоорганизации наночастиц в виде блоков с формой «кирпичиков». Такие блоки

являются монокристаллическими и анизотропно упорядочиваются в определенном кристаллографическом направлении.

- Впервые синтезированы и изучены наночастицы изокубанита CuFe_2S_3 . Установлено, что подобно наночастицам халькопирита CuFeS_2 , частицы изокубанита также самоорганизуются в нанокомпозиты с формой «кирпичиков». Установлено, что в отличие от халькопирита изокубанит является парамагнитным вплоть до низких температур 4.2 К. Вычислен эффективный магнитный момент, приходящийся на формульную единицу изокубанита (около 3 μ_B) и установлены антиферромагнитные корреляции между ионами железа. Обнаружено, что ионы Fe^{2+} находятся в электронном состоянии с промежуточным спином ($S = 1$). Нанокомпозиты магнитного халькопирита CuFeS_2 и немагнитного изокубанита CuFe_2S_3 могут быть синтезированы в определенной последовательности, и такой материал может стать основой для спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов.

- Синтезированы и изучены наночастицы пирротина, допированного ионами хрома $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Установлено, что кристаллическая структура (типа NiAs) исходного пирротина Fe_{1-x}S сохраняется при допировании хромом в области концентраций ($0 \leq x \leq 0.15$). Наночастицы $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ самоорганизуются в монокристаллические пластины гексагональной формы. Исследовано влияние допирования хромом на структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц пирротина $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$. Для ионов железа обнаружено четыре структурно неэквивалентных позиции, различающиеся числом катионных вакансий в ближайшем окружении железа. Установлено, что ионы хрома занимают катионные слои, содержащие вакансии, что сильно влияет на магнитные свойства материала.

- Изучены структурные и магнитные свойства наночастиц оксидов железа в оболочках полых микрокапсул, предназначенных для адресной доставки лекарств. Особенное внимание уделено уточнению фазового состава наночастиц. По

данным низкотемпературной мёссбауэровской спектроскопии изучены суперпарамагнитные свойства наночастиц и установлены температуры блокировки спинов (90 и 250 К) для частиц размером 5 и 6 нм соответственно. Оценены константы магнитной анизотропии в приближении суперпарамагнетизма и для коллективных магнитных возбуждений в области низких температур.

Практическая значимость работы

В данной работе комплексное исследование наночастиц сульфидов и оксидов железа различными методами позволило обнаружить ряд свойств, которые могут быть использованы на практике. Также получены новые данные о свойствах наноструктур, которые являются важными при дальнейшей разработке материалов для прикладных нанотехнологий.

В частности, исследование тройных соединений CuFeS_2 и CuFe_2S_3 показало, что методом термического пиролиза можно получить самоорганизованные, монодисперсные монокристаллы анизотропной формы. При идентичном процессе синтеза, по-видимому, можно получать комбинированные нанокомпозиты, состоящие из слоев магнитного халькопирита и немагнитного изокубанита, расположенных в определенной последовательности. Такие наноструктуры могут найти применение в устройствах, состоящих из спин-вентильных магниторезистивных наноэлементов.

Изученные полиэлектролитные микрокапсулы, модифицированные магнитными наночастицами оксида железа $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладают необходимым набором свойств для применения в адресной доставке лекарств. Пористая структура полиэлектролитных микрокапсул, позволяет заполнять и удерживать в себе биоактивные вещества без потери их биологической активности, а суперпарамагнитные свойства наночастиц в оболочках микрокапсул дают возможность управлять микрокапсулами с помощью магнитного поля.

Благодаря своим интересным магнитным свойствам наночастицы катион-дефицитного сульфида железа Fe_{1-x}S могут применяться в энергозависимых запоминающих устройствах на основе фазового перехода. В данной работе изучено влияние допирования Cr на магнитные свойства таких наночастиц. Результаты наших исследований вносят существенный вклад в понимание процессов, происходящих при перераспределении вакансий в таких материалах.

Комплексный подход к исследованию наноматериалов с применением нескольких экспериментальных методик:

Для решения поставленных задач в рамках данной работы применялись следующие экспериментальные методы исследования:

- мёссбауэровская спектроскопия, включая низкотемпературную спектроскопию гелиевого диапазона,
- спектроскопия комбинационного рассеяния света,
- просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия,
- электронная дифракция,
- метод магнитооптического дихроизма,
- измерения зависимостей намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля.

В качестве объектов исследования были выбраны нанокомпозиты и наноматериалы на основе сульфидов железа с различной кристаллической структурой Fe_3S_4 , FeS , $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$, CuFeS_2 , CuFe_2S_3 , а также оксиды железа Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Основные положения, вынесенные на защиту

На защиту выносятся следующие положения:

- Особенности эффекта электронного обмена Fe^{2+} - Fe^{3+} в наночастицах грейгита и отличие свойств грейгита Fe_3S_4 и магнетита Fe_3O_4 ;
- Размерные эффекты и обнаружение фазы нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 со структурой типа шпинели (аналогичной оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в наночастицах грейгита меньше 10 нм;
- Валентные и спиновые состояния ионов железа в нанокompозитах халькопирита CuFeS_2 и кубанита CuFe_2S_3 и отличие магнитных и структурных свойств этих материалов;
- Влияние Cr на характер распределения катионных вакансий и магнитные свойства наночастиц пирротина $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ (с гексагональной структурой типа NiAs);
- Особенности структурных и магнитных свойств наночастиц оксидов железа в оболочках полых микрокапсул из биоразлагаемых полиэлектролитов. Эффекты суперпарамагнетизма важные для биомедицинских приложений.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена комплексными исследованиями наноматериалов несколькими современными комплиментарными методами и применением современного оборудования сертифицированного в соответствии с российскими и международными стандартами. Достоверность и высокое качество полученных результатов подтверждается публикациями материалов работы в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах с высоким импакт-фактором, а также докладами на многочисленных международных конференциях.

Апробация работы

По материалам данной работы были представлены доклады на международных и национальных конференциях: XIII International Conference

"Mössbauer Spectroscopy and its Applications" 2014 (Суздаль), XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Москва), Moscow International Symposium on Magnetism MISM-2014, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2013), (Опатия, Хорватия), XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», (НМММ- XXII), 2012 г., Астрахань, Россия, XII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications" 2012 (Суздаль), VIII Национальная Конференция «РСНЭ-НБИК 2011» (Москва), на семинарах и на молодежных конкурсах научных работ ИК РАН в 2010 году на студенческой секции, в 2012 году на молодежной секции, в 2014 году на молодежной секции доклад удостоен второй премии.

Личный вклад диссертанта

Личный вклад диссертанта заключается в непосредственном проведении экспериментов по спектроскопии комбинационного рассеяния и мёссбауэровской спектроскопии, в том числе при низких температурах гелиевого диапазона; обработке и описанию экспериментальных данных полученных этими методами. Кроме того, автор также принимал участие в обработке и анализе магнитных измерений, в обработке данных электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции. Автор активно участвовал в обобщении полученных результатов, построении научных выводов, а также в подготовке публикаций в научных журналах и докладов на международных конференциях.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 5 статьях в высокорейтинговых рецензируемых международных научных журналах с высоким импакт-фактором (выше 2), входящих в список рекомендованных ВАК, а также в материалах международных и национальных научных конференций (8).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и благодарностей. Общий объем диссертации составляет 159 страниц, включая 64 рисунка и 12 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структура и свойства объемных фаз сульфидов железа

Сульфиды представляют обширный класс веществ, чрезвычайно интересных для фундаментальной и прикладной науки, и интерес к ним не ослабевает на протяжении последних 40 лет.

Благодаря высокой химической активности сера образует соединения практически со всеми элементами Периодической системы Д.И. Менделеева, за исключением инертных газов. Общее количество химических элементов, дающих в том или ином виде соединения с серой, достигает 40. Главнейшие из них следующие: H, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, (Ga), Ge, As, Mo, Ru, (Rh), (Pd), Ag, Cd, (In), Sn, Sb (Re), (Os), (Ir), Pt, Hg, Tl, Pb и Bi. В скобках показаны элементы, не дающие самостоятельных сернистых соединений, а встречающиеся лишь в виде изоморфных примесей [9]. Сульфиды широко используют в металлургии цветных и редких металлов, технике полупроводников и люминофоров, аналитической химии, химической технологии, машиностроении [10]. Особенно интересны сульфиды переходных металлов III—VI групп Периодической системы. Некоторые физические и физико-технические свойства сульфидов переходных металлов уникальны (термоэлектрические, магнитные, механические, каталитическая активность). Наибольшее число сульфидных соединений образуют переходные металлы, особенно железо.

Сульфиды железа часто встречаются в осадочных породах и рудных месторождениях и также чрезвычайно важны и интересны для геофизики. Они имеют важное значение в изучении загрязнения окружающей среды, а также применяются на практике, например как «сточные трубы» для токсичных тяжелых металлов [11], как исходные вещества для производства серной кислоты [12] и как показатели залегания золотоносных руд [13]. Особенно интересны сульфиды железа с точки зрения их магнитных свойств. Они играют важную роль

в палеомагнитных исследованиях осадочных пород [14] четвертичного и более древних периодов (Четвертичный период, или антропоген — это геологический период развития Земли, который начался 2,588 миллионов лет назад продолжается по сей день). Например, грейгит и пирротин можно использовать в палеомагнитном методе для датирования горных пород. Суть этого метода основана на том, что вещество, нагретое до температуры Кюри, «запоминает» направление внешнего магнитного поля. Поскольку расположение магнитных полюсов Земли, как и интенсивность магнитного поля, постоянно меняются, то это обстоятельство и служит основой датировки.

Сульфиды железа были найдены в метеоритах, а также возможно являются составной частью ядер таких планет как Марс и Земля. Моделирование внутренней структуры планет с серосодержащим ядром требует точного определения соотношения фаз и плотностей соединений FeS при высоком давлении и температуре. Во внутреннем строении Марса до сих пор существует много не решенных вопросов, что только увеличивает интерес к исследованию фазовых соотношений системы Fe-S.

Комплексы Fe-S кластеров (например, Fe_2S_2 , Fe_3S_4 , Fe_4S_4) содержащие энзимы повсеместно встречаются в природе и участвуют в ряде фундаментальных процессов необходимых для жизни, включая окисление монооксида углерода, усвоение диоксида углерода, азота и метаболизм водорода [15]. Кластеры $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$, $[\text{Fe}_3\text{S}_4]$ и $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ найдены в белках живых форм, где они подвергаются окислительно-восстановительным реакциям, обеспечивая транспорт электронов и каталитические функции и действуют как сенсоры железа и кислорода [16]. Интересным фактом является способность различных бактерии синтезировать в своих органеллах магнитные наночастицы сульфида Fe_3S_4 и оксида железа Fe_3O_4 [17]. Предполагается, что именно благодаря им, отдельные виды бактерий, а также более высшие организмы — птицы, могут ориентироваться в магнитном поле Земли.

Основные сульфиды железа, известные в виде минералов, представлены в Таблице 1, а на рис. 1 показана фазовая диаграмма сульфидов железа.

Таблица 1 Основные сульфиды железа.

№ п/п	Химическая формула	Минералогическое название	Примечание
1	FeS	троилит	Встречается в метеоритах
2	Fe ₃ S ₄	грейгит	Структурный аналог магнетита Fe ₃ O ₄
3	(Fe, Ni) _{3+x} S ₄ 0 < x < 0.3	смитит	Проявляет схожие свойства с пирротинном
4	Fe _{1-x} S 0 < x < 0.2	пирротин	Полиморфное соединение
5	Fe _{1+x} S 0 < x < 0.1	макинавит	
6	FeS ₂	марказит	Уникальный металлический блеск
7	FeS ₂	пирит	Наиболее стабильная форма, по цвету напоминает золото

Как видно из таблицы 1 и рисунка 1 фазовая система Fe-S при нормальных условиях имеет широкий спектр соединений [18,19]. Кристаллическая структура, магнитные и электронные свойства, зависят от стехиометрического соотношения атомов железа и серы при образовании соединения.

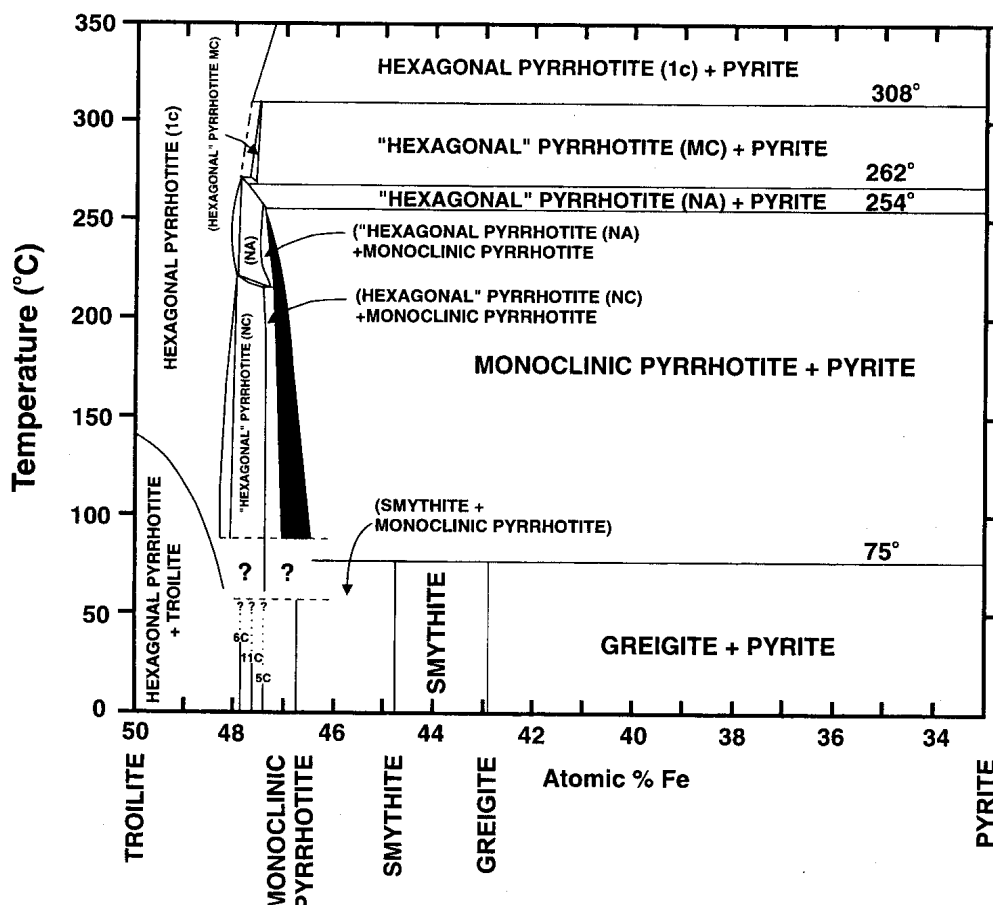


Рисунок 1. Фазовая диаграмма сульфидов железа [20].

Ниже кратко рассмотрены кристаллическая структура и свойства наиболее характерных представителей соединений серы с железом.

1.1.1. Троилит

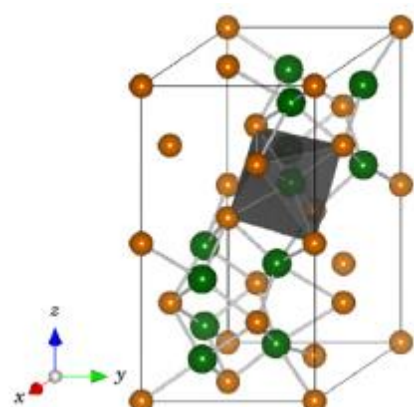


Рисунок 2. Кристаллическая структура троилита

Троилит (FeS) главным образом является минералом метеоритов и лунных пород. Встречается в виде включений в самородном железе, в медных рудах.

Кристаллическая структура троилита представляет собой сверхструктуру типа NiAs (никелин) с параметрами элементарной ячейки $a_T = \sqrt{3}a_N$ and $c_T = 2c_N$ [21], где индекс Т соответствует троилиту, а N – никелину. Для троилита $a = 5.96 \text{ \AA}$, $c = 11.75 \text{ \AA}$ [2]. Идеальная

структура типа NiAs обладает $P6_3/mmc$ симметрией и состоит из примитивной

гексагональной решетки катионов с анионами, лежащими в гексагональной плотноупакованной подрешетке. Катионы занимают октаэдрические положения, анионы располагаются в центрах тригональных призм. На рисунке 2 изображена гексагональная структура типа NiAs в различных проекциях. В случае троилита атомы железа занимают положения соответствующие атомам Ni, а атомы серы – атомам As. Троилит проявляет антиферромагнитные свойства, температура Неля $T_N = 588K$ [2].

1.1.2. Смитит

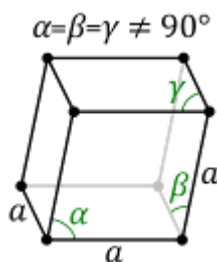


Рисунок 3 Ромбоэдрическая элементарная ячейка минерала смитита (Fe_3S_4)

Минерал смитит $(Fe, Ni)_{3+x}S_4$ ($x = 0 - 0.3$) полиморфное соединение. Может иметь как ромбоэдрическую кристаллическую решетку [22], так и промежуточную структуру между структурами типа NiAs и $Cd(OH)_2$, которые делают смитит соединением с металлическими вакансиями [23]. Смитит является

ферримагнетиком.

1.1.3. Пирротин

Название происходит от греческого слова «пиррос» — огнецветный. Пирротин (магнитный колчедан) — $Fe_{1-x}S$ ($x = 0.1 - 0.2$). Обычно его формулу обозначают в виде FeS. Всегда наблюдается «избыточное» содержание серы: вместо 36,4% по массе оно доходит до 39—40%. Кристаллическая структура пирротина характеризуется гексагональной решеткой типа никелина NiAs ($P6_3/mmc$) или моноклинной $C2/c$. Ионы железа занимают октаэдрические положения, а ионы серы – тригональные призмы. В природе встречается несколько политипов пирротина: 4C (Fe_7S_8), 5C (Fe_9S_{10}), 6C ($Fe_{11}S_{12}$), 11C ($Fe_{10}S_{11}$) и 2C (FeS – троилит) [24]. Все они отличаются типом сверхструктуры, образующейся вследствие различного упорядочения вакансий. Фазовая диаграмма пирротинов представлена на рисунке 4 [25].

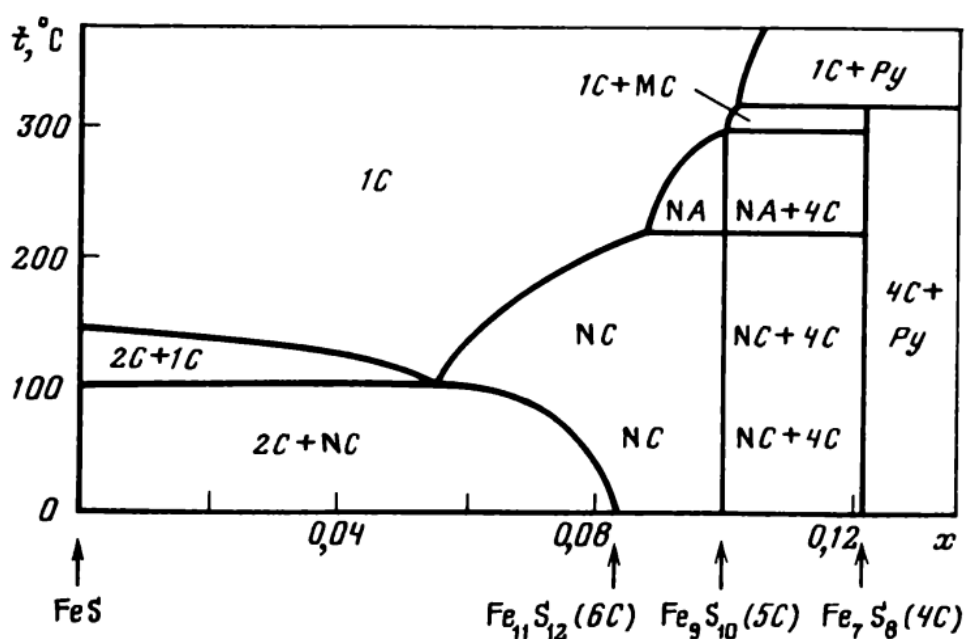


Рисунок 4. Фазовые отношения в пирротиновой области системы Fe-S.

Каждый из этих политипов может иметь как гексагональную (рисунок 5) так и моноклинную симметрию, поэтому часто при их обозначении вместо индекса C используют название кристаллической решетки (H – гексагональная, M – моноклинная). Образование пирротина, так же как и пирита (FeS_2), зависит не только от температуры, но и от концентрации ионов серы в растворах: при высокой концентрации серы железо выделяется в виде дисульфида (FeS_2), при пониженной — в виде моносульфида (FeS). Различия в кристаллической структуре приводят к разнообразию магнитных свойств этих соединений. Чистые кристаллы гексагонального пирротина являются антиферромагнетиками и таким образом не имеют выраженного суммарного магнитного момента. Однако дефектная кристаллическая структура подрешеток может привести к слабому магнитному моменту, который гораздо меньше, чем у моноклинной фазы [19]. Вакансии понижают кристаллическую симметрию, поэтому пирротин с моноклинной структурой, как правило, содержит больше дефектов чем гексагональная структура, таким образом повышается его магнитный момент. Моноклинный пирротин Fe_7S_8 переходит в парамагнитное состояние при $T_C = 578K$ [2].

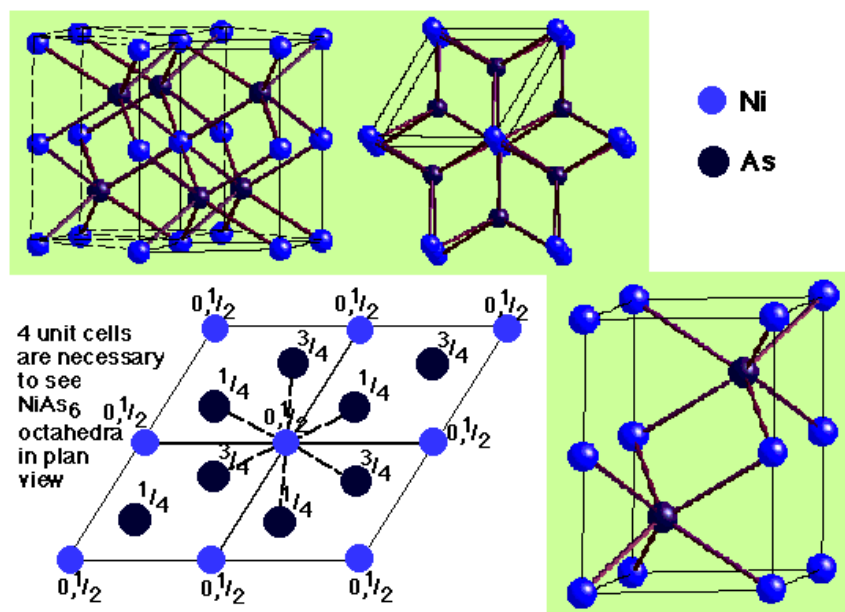


Рисунок 5. Гексагональная структура типа NiAs. Светло-синим цветом показаны атомы Ni, темно-синим показаны атомы As.

1.1.4. Макинавит

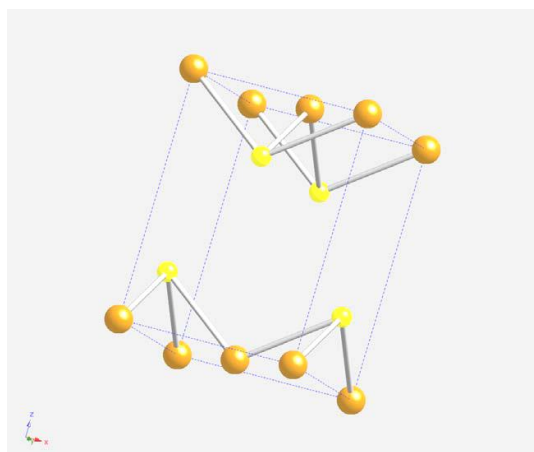


Рисунок 6 Элементарная ячейка макинавита

Макинавит – сульфид железа, обладающий слоистой структурой. Описывается формулой Fe_{1+x}S . Макинавит имеет тетрагональную элементарную ячейку: $a = b = 3.6735 \text{ \AA}$, $c = 5.0328 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (рисунок 6). Атомы железа расположены в вершинах и в центре противоположных граней элементарной ячейки. Атомы серы расположены на вытянутых сторонах элементарной ячейки. Слои сульфида железа

выстраиваются перпендикулярно направлению c - оси. Атомы железа, находящиеся внутри каждого слоя, занимают положение в центре тетраэдра, образованного атомами серы [26]. Макинавит - немагнитное соединение до температуры 1.4 K [2].

1.1.5. Пирит и марказит

Пирит и марказит имеют одинаковую структурную формулу FeS_2 , но значительно отличаются по типу симметрии кристаллической решетки. Пирит был одним из первых кристаллов, исследованных с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. В основе структуры пирита лежит кристаллическая решетка типа NaCl , в которой ионы серы сильно сближены между собой с образованием анионной пары $[\text{S}_2]^{2-}$ (рисунок 7а). Расстояние между атомами серы в этих группах равно 2.05 Å. Параметр решетки $a = 5.418$ Å. Группы ориентированы своими осями по диагоналям малых кубов, причем так, что они не пересекаются между собой. Железо занимает положения соответствующие положениям Na в структуре NaCl .

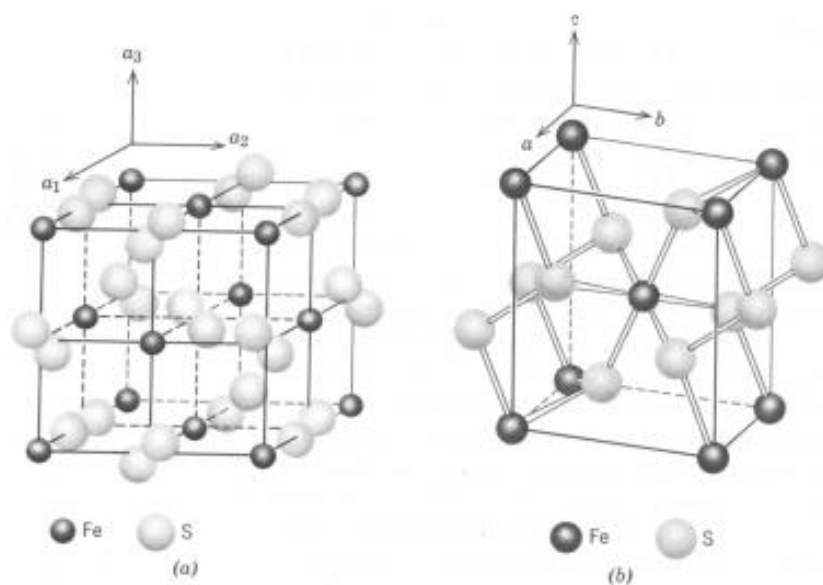


Рисунок 7. Кристаллическая структура пирита (а) и марказита (б).

Марказит имеет орторомбическую структуру (рисунок 7б) с параметрами решетки $a = 4.436$ Å, $b = 5.414$ Å и $c = 3.381$ Å. Ионы железа располагаются по углам ромбической ячейки и в центре ячейки, они окружены группами ионов $[\text{S}_2]^{2-}$. Пирит и марказит слабо проводят электричество. Пирит может быть полупроводником как n - типа, так и p -типа. Предполагается, что пирит, образованный при низких температурах, проявляет проводимость p -типа, в то время как при высоких температурах – n -типа. Подвижность электронов в пирите

в основном на два порядка выше, чем подвижность дырок. Пирит - диамагнетик. Марказит проявляет схожие электрические и магнитные свойства.

1.1.6. Грейгит

До признания грейгита (Fe_3S_4) как естественной минеральной фазы Скиннером (1964) любой сульфид железа, проявляющий ферромагнитные свойства в основном классифицировался как моноклинный пирротин. Долгое время грейгит считался редким минералом, встречающимся только в осадочных породах. Дело в том, что он является одним из промежуточных соединений в цепочке образования пирита (FeS_2). Метастабильность грейгита затрудняла его изучение. Несмотря на то, что кристаллическая структура известна давно благодаря рентгенографии, магнитные свойства практически не исследовались. Грейгит имеет кристаллическую структуру обращенной шпинели [27]. Шпинель простейшего типа отвечает химической формуле AB_2O_4 , где буквами A и B обозначены двухвалентный и трехвалентный катионы. Кристаллическая структура шпинели образована плотнейшей кубической упаковкой анионов кислорода, в которой катионы частично заполняют тетраэдрические и октаэдрические позиции. Элементарная ячейка содержит 32 аниона, 8 катионов в тетраэдрических позициях и 16 катионов в октаэдрических позициях (рисунок 8).

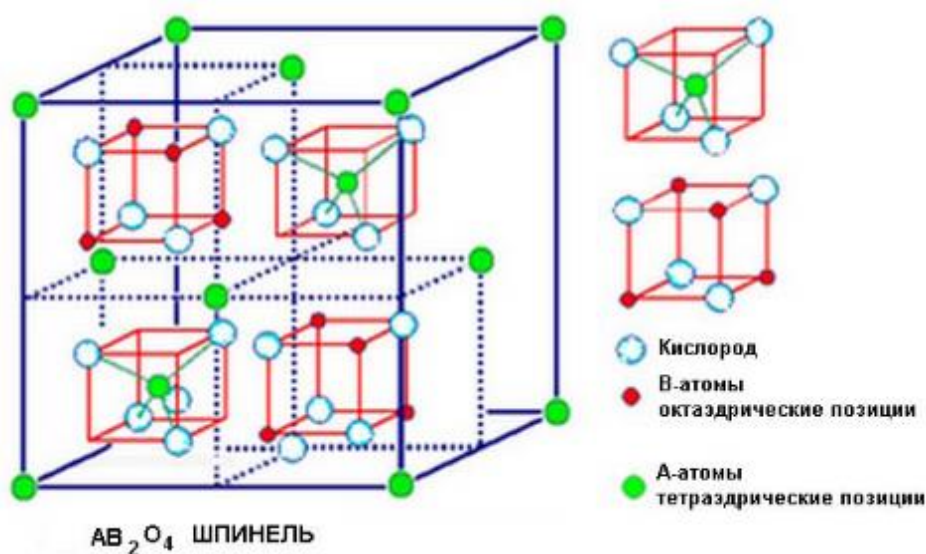


Рисунок 8. Кристаллическая структура шпинели.

Магнитные и электрические свойства шпинелей зависят от характера распределения катионов по тетраэдрическим (А) и октаэдрическим [В] позициям. В случае бинарных шпинелей возможны два предельных случая:

- в тетраэдрической и октаэдрической подрешетке содержатся катионы только одного типа. Такую шпинель $(A^{2+})[B^{3+}_2]O_4$ называют нормальной;
- в октаэдрической подрешетке содержатся равные количества разнотипных катионов $(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$. Такую шпинель называют обращенной.

В случае грейгита имеют дело с обращенной шпинелью. Грейгит проявляет ферромагнитные свойства.

1.1.7. Халькопирит

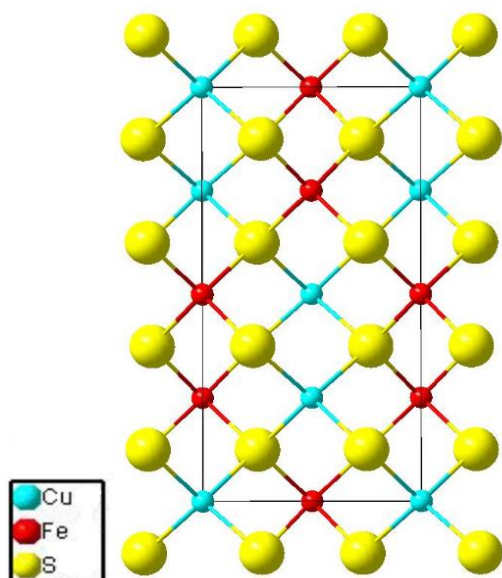


Рисунок 9 Кристаллическая структура халькопирита.

Тройные соединения халькогенидов относятся к разряду магнитных полупроводников, который находят важные применения, например, в энергетических технологиях преобразования солнечной энергии и различных сенсорах. Соединение $CuFeS_2$ – это магнитный полупроводник со структурой халько-пирита [28–31]. Имеет низкое значение энергии оптической щели (0.5-0.6 эВ) [31] и очень высокую температуру Нееля ($T_N = 823$ К) [28,29]. Кристаллическая структура $CuFeS_2$ тетрагональная с параметрами $a = 5.29 \text{ \AA}$ и $c =$

$10.41 \text{ \AA}$, пространственная группа $I\bar{4}2d$ [32]. Атомы металлов Cu и Fe почти идеально расположены в тетраэдрах с четырьмя соседними ионами серы. Слои Fe и Cu разделены слоями серы. Известно, что по крайней мере два ионных состояния возможны в халькопирите $Cu^{1+}Fe^{3+}(S^{2-})_2$ и $Cu^{2+}Fe^{2+}(S^{2-})_2$ [32,33]. Однако

соотношение между ионными состояниями и магнитными и электронными свойствами CuFeS_2 до конца не ясны.

1.1.8. Кубанит

Кубанит CuFe_2S_3 – представитель тройных соединений халькогенидов обладающий необычными физическими свойствами. В природе минерал кубанит встречается в материнской породе халькопирита и пирротина. В настоящее время в литературе недостаточно данных о синтезе этого минерала в лабораторных условиях.[34]

Природный кубанит обладает орторомбической структурой (пр.гр. $Pc2_1n$ $a = 6.467 \text{ \AA}$, $b = 11.11 \text{ \AA}$ and $c = 6.23 \text{ \AA}$) и широко описывается в литературе [34–38]. Катионы находятся в тетраэдрическом окружении атомов серы (рисунок 10а). Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают соседние грани тетраэдра и существует быстрый электронный обмен между этими ионами [39,40]. Согласно данным нейтронной дифракции [41] магнитные моменты атомов железа имеют ферромагнитное упорядочение. При комнатной температуре магнитный момент железа $3.2 \mu_B$ на атом, в то время как атомы меди немагнитны [41]. Измерения электрического сопротивления показали, что природный кубанит полупроводник [38]. При высоких давлениях $3.4 - 5.8 \text{ ГПа}$ происходит структурный фазовый переход из орторомбической в гексагональную структуру типа NiAs [38,39]. Сильное уменьшение объема элементарной ячейки (на 29%) при этом переходе объясняется изменением координации катионов от тетраэдрической в октаэдрическую и значительным уменьшением связей металл – металл [39].

При нагревании выше 200°C орторомбический кубанит переходит в кубическую форму (изокубанит) и этот процесс необратим при охлаждении [42–44]. В природных минералах, чистый изокубанит в отсутствии халькопирита встречается редко. Обычно его обнаруживают в кристаллических включениях в халькопирите [45]. Согласно работе [37] в структуре высокотемпературного кубанита атомы серы образуют кубическую плотную упаковку, в то время как

атомы металлов заполняют тетраэдрические узлы. Пространственная группа $F\bar{4}3m$, $a = 5.296 \text{ \AA}$, $Z = 1\frac{1}{3}$ (рисунок 10б) [37].

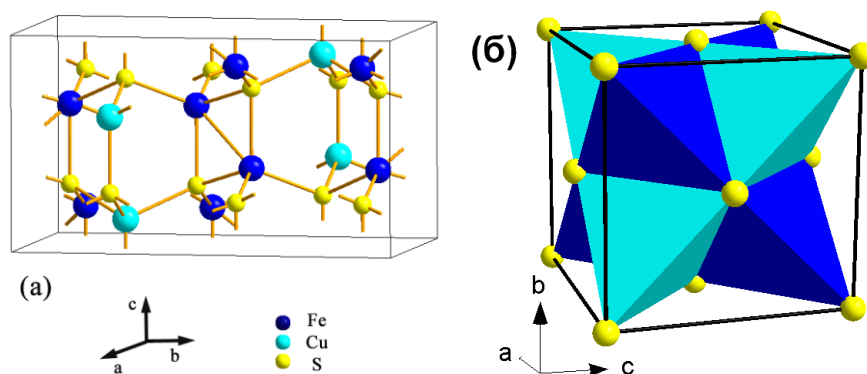


Рисунок 10. Кристаллическая структура кубанита (а) и изокубанита (б). На рисунке (а) синие шары – атомы железа, светло-синие – медь. На рисунке (б) синим и светло-синим показаны тетраэдры образованные атомами металлов в 4с и 4d положениях соответственно.

В такой структуре возможны два кристаллографически эквивалентных (зеркально отраженных) положения металла 4с ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) и 4d ($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$). Когда атомы металла занимают одно из этих положений, то расстояние между ними $3.75 \text{ \AA}$. Однако, если они занимают соседние 4с и 4d узлы, то в этом случае расстояние до ближайшего соседа-металла становится $2.65 \text{ \AA}$, что меньше чем в кубаните ($2.8 \text{ \AA}$). Вероятность заполнения 4с и 4d узлов видимо зависит от условий синтеза. Например, в работе [37] найдено, что заселенность этих узлов составляет соответственно 91% и 9%. В элементарной ячейке допускается только 4 атома металла, соответственно атомы железа и меди случайным образом распределены по катионным узлам, поэтому изокубанит проявляет парамагнитные свойства [42]. В отличие от орторомбической формы в изокубаните отсутствует электронный обмен между ионами железа. При комнатной температуре с помощью мессбауэровской спектроскопии, установлено что изокубанит не проявляет какого –либо магнитного упорядочения [40].

1.1.9. Обобщение основных свойств сульфидов железа

Вышеизложенные структурные и физические свойства сульфидов железа суммированы в таблице 2. Обратим внимание, что из всех соединений магнитные свойства при комнатной температуре проявляются только у пирротина и грейгита

(троилит здесь можно рассмотреть как пирротин с идеальной гексагональной структурой типа NiAs), халькопирита, кубанита. При этом благодаря своему широкому распространению в осадочных породах и простоте получения в лабораторных условиях пирротин исследовался достаточно интенсивно, чего нельзя сказать о грейгите. Из-за трудности выделения чистого образца из породы, его метастабильности, а также вследствие трудности синтеза чистых (однофазных) образцов, исследования магнитных свойств грейгита не давали надёжных данных о его магнитной структуре и точной температуре магнитного фазового перехода. Халькопирит в природе встречается, как правило, совместно с изокубанитом. В случае наночастиц, с помощью рентгеновской дифракции не всегда удастся уточнить фазовый состав, поэтому необходимо привлечение других методов.

Таблица 2. Свойства основных минералов сульфидов железа [2].

Название минерала	Тип кристаллической решетки		Электрические свойства	Магнитные свойства
Троилит (FeS)	Гексагональная типа - NiAs		Проводник	Антиферромагнетик, $T_N=588\text{K}$
Смитит (Fe, Ni) _{3+x} S ₄	Ромбоэдрическая, гексагональная типа - NiAs		Проводник	Ферримагнетик $T_C>300\text{K}$
Пирит (FeS ₂)	Кубическая типа NaCl		Полупроводник	Диамагнетик
Пирротин (Fe _{1-x} S)	Гексагональная типа - NiAs	Орторомбическая	Проводник	Антиферромагнетик $T_N \sim 600\text{K}$
	Моноклинная			Ферримагнетик $T_C\sim 578\text{K}$
Макинавит (Fe _{1+x} S)	Тетрагональная структура		Проводник	Парамагнетик
Марказит	Орторомбическая структура		Полупроводник	Диамагнетик

(FeS ₂)			
Грейгит (Fe ₃ S ₄)	Кубическая типа шпинели MgAl ₂ O ₄	Полуметалл	Ферримагнетик $T_C \sim 600\text{K}$
Халькопирит (CuFeS ₂)	Тетрагональная	Полупроводник	Антиферромагнетик $T_N = 823\text{K}$
Кубанит (CuFe ₂ S ₃)	Орторомбическая	Полупроводник	Ферромагнетик.
Изокубанит (CuFe ₂ S ₃)	Кубическая	Полупроводник	Парамагнетик

1.2. Наноразмерные материалы и их отличие от массивных образцов.

Квантовые размерные эффекты и эффекты поверхности. Особенности наноразмерных структур

Интерес к изучению свойств наноразмерных соединений появился еще в 60 - х годах 20-го века. Связано это с возникновением нового направления в науке – физики ультрадисперсных сред, которое главным образом сосредоточено на изучении свойств макроскопических ансамблей малых частиц, размером от 1 до 100 нм. В таких структурах особенности макроскопических свойств определяются не только индивидуальными параметрами частиц, но и эффектами взаимодействия между ними. Чем меньше размер частиц, тем больше специфических свойств они проявляют. Таким образом, изучение свойств таких систем является следующим научным этапом при переходе от свойств твердых тел к свойствам атомов, что вызывает значительный научный интерес к данным соединениям.

Основными особенностями наночастиц, отличающих их от отдельных атомов и от массивных твердых тел – это наличие эффектов поверхности и «квантовых размерных эффектов».

В случае, если размеры исследуемых частиц или ансамблей частиц по порядку величины сопоставимы с длиной волны Де Бройля распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов, то имеют место «квантовые размерные эффекты». При таких размерах система уже состоит всего лишь из нескольких сотен или тысяч атомов, что в свою очередь приводит к изменению плотности состояний электронов в валентной зоне и в зоне проводимости, а значит, меняются электронные и магнитные свойства системы в целом, по сравнению с массивным (объемным) материалом. Например, такие системы, как «квантовые точки», состоящие из полупроводниковых материалов, в отличие от объемных материалов имеют дискретный набор электронных уровней энергии, подобно отдельным атомам, поэтому часто их называют «искусственными атомами». Они постепенно находят свое применение в технике в качестве оптических материалов (лазерные среды, конвертеры излучения), электрических материалов (QLED, полевые транзисторы, солнечные батареи), а также биосенсоров [46–49].

Другой особенностью, определяющей физические и химические свойства наночастиц по мере уменьшения их размеров, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов. Например, для сферической наночастицы диаметром 10 нм объем шарового слоя толщиной в 1 нм составит около 27% от объема всей частицы! «Поверхностные» атомы находятся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения, обрыв обменных связей и т.п.), чем атомы объемной фазы. Это приводит к серьезному изменению физических и химических свойств таких атомов, меняется характер взаимодействия между атомами находящимися на поверхности и атомами внутри частицы. Например, теоретически и экспериментально показано, что в магнитных кластерах состава $\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6$ полностью исчезает магнетизм поверхностных атомов при покрытии их карбонильными лигандами, в то время как магнитное поведение атомов внутри кластера остается неизменным [50]. Также при изучении наночастиц палладия размером 2, 3, 5 и 10 нм покрытых триоктилфосфином (TOP) было установлено увеличение намагниченности с уменьшением размера

наночастиц, что непосредственно связано со взаимодействием поверхностных атомов с внутренними атомами палладия и лигандами (ТОР) [51].

Учитывая выше сказанное, нельзя считать наночастицы в буквальном смысле однородными, т.к. свойства вещества в поверхностных слоях и во внутренних областях различаются. Уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии, растет химический потенциал, а значит, частица становится способной более эффективно взаимодействовать с любыми химическими соединениями. Эффективность этого взаимодействия определяется двумя основными факторами: поверхностной энергией и природой химического вещества наночастицы. Зная как взаимодействуют «поверхностные» атомы с внутренними, можно научиться управлять свойствами наноматериалов, например, такой характеристикой как коэрцитивность H_C . Например, благодаря сильной способности к окислению, наночастицы кобальта покрываются тонким слоем из антиферромагнитного оксида кобальта, который в свою очередь взаимодействует с ферромагнитным внутренним «ядром», и это обменное взаимодействие может уменьшать или увеличивать коэрцитивную силу (изменяя толщину слоя) [52].

1.3. Магнитные наночастицы и нанокомпозиты

Явление магнетизма известно человечеству с давних пор. Одним из первых магнитных материалов, появившимся в быту человека, был оксид железа Fe_3O_4 (магнетит). Само слово «магнит» произошло от древнегреческого названия местности, где был сильно распространен этот минерал. Еще древние греки заметили, как намагничивается меч этим минералом или, например, игла, сделанная из магнетита, ориентируется вдоль направления на северный магнитный полюс Земли. Сейчас явление магнетизма настолько глубоко проникло в нашу жизнь, что уже нельзя представить современного человека без устройств, работающих на основе различных магнитных явлений в веществе. (гигантское магнитосопротивление, магнитные фазовые переходы и др.)

Развитие науки привело в 90-х годах 20-го века к появлению наноразмерных объектов и большая часть исследователей сконцентрировали свои усилия на получение магнитных наноматериалов с заданными свойствами и параметрами. Однако это оказалось не простой задачей из-за недостаточной развитости физико-химических методов исследования. И только позднее удалось получить наноструктуры широкого спектра составов с заданными размерами, формой, структурными, магнитными и электронными свойствами. Это дало новый толчок в развитии сложной, многофункциональной, но при этом компактной техники и созданию устройств.

В настоящее время продолжают интенсивные исследования магнитных наночастиц. Оказалось, что именно в них наиболее отчетливо выражены отличия от массивных (объемных) соединений. Так, например, намагниченность (в расчете на 1 атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть существенно выше, чем у объемного соединения. Также температура Кюри или Нееля наночастиц может отличаться на несколько сотен градусов от соответствующей температуры у массивного соединения. Кроме этого можно отметить ряд необычных свойств у наночастиц – высокие значения обменного взаимодействия и магнитострикции, гигантское магнитосопротивление, аномально большой магнитокалорический эффект, явление суперпарамагнетизма и другие. Ключевыми факторами, влияющими на магнитные свойства наночастиц являются:

1. Химический состав.
2. Тип кристаллической решетки, наличие дефектов и степень их упорядочения.
3. Размер и форма наночастиц, нанокомпозитов.
4. Морфология поверхности.

5. Межчастичное взаимодействие, а также взаимодействие с окружающей средой.

Таким образом, для получения наноматериалов с заданными свойствами необходимо понимать в какой степени каждый из этих факторов вносит свой вклад в магнитные свойства, и уметь контролировать их. Однако сделать это с высокой точностью удастся не всегда, и иногда даже однотипные наноматериалы могут иметь различные свойства.

1.3.1. Магнитные свойства. Критический размер наночастиц, суперпарамагнетизм, гистерезис, температура блокирования, магнитная анизотропия

Следует отметить, что основы теории магнитных свойств мелкодисперсных ферромагнетиков, были сформированы Кондорским Е. И. [53,54]. В своих работах он ввел критерий «абсолютной однодоменности», который означает, что абсолютно однодоменная частица перемагничивается без зародышеобразования и остается однодоменной. Это положение легло в основу разработанной им теории однодоменных структур.

Магнитные свойства массивных материалов обуславливаются наличием доменной структурой и динамикой движения доменных стенок. Каждый такой домен имеет характерные размеры и энергию образования. Домены при этом разделены друг от друга доменными стенками. Изменение движения доменных стенок является причиной изменения направления намагниченности. Однако с уменьшением размера поверхностная энергия становится сравнимой с собственной магнитостатической энергией частицы. Наступает такой момент, когда весь объем частицы занимает один домен, т.е. частица становится однодоменной. Критический размер, при котором реализуется такое однодоменное состояние можно оценить из следующих соображений. В процессе образования доменных стенок постоянно идет конкуренция между магнитостатической энергией самой наночастицы, которая растет с увеличением объема и энергией доменной стенки, которая растет пропорционально площади

поверхности граничащих стенок доменов. Магнитостатическая энергия пропорциональна $M^2 \cdot D^3$, где M – намагниченность домена, D – средний диаметр наночастицы. Энергия доменной стенки $\sim \sigma \cdot D^2$, где σ – плотность энергии на единицу поверхности. Плотность энергии доменной стенки $\sim \sqrt{kT_c K/a}$, где k – постоянная Больцмана, T_c – температура Кюри, K – константа магнитной анизотропии, a – параметр решетки. Однодоменное состояние возникает при равенстве этих энергий. Откуда следует, что:

$$D_{crit} \sim \sigma / M^2 \quad (1)$$

Подставив соответствующие значения величин σ и M для разных материалов можно найти, что значения критического размера частицы составляют порядка 10 – 100 нм. Несмотря на достаточную грубую оценку, данным способом можно качественно оценить критический размер. Например, для Fe ($T_c = 1043$ К, $M = 1714$ emu/g, $K = 4.8 \cdot 10^5$ эрг/см³, $a = 2.8$ Å) он составит ~ 5 нм.

В таблице 3 приведены оценки критических размеров наночастиц для различных соединений из работы [55].

Таблица 3. Значения критического размера однодоменных магнитных частиц различных соединений.

Соединение	Критический размер D_{cr} , нм	Соединение	Критический размер D_{cr} , нм
Co	70	Fe ₃ O ₄	128
Ni	55	γ -Fe ₂ O ₃	166

Отметим, что анизотропные (не сферические частицы) могут переходить в однодоменное состояние при больших геометрических размерах.

Процесс перемагничивания наночастиц в однодоменном состоянии уже не зависит от движения доменных стенок, а зависит от когерентного вращения магнитных моментов атомов составляющих частицу. Это приводит к увеличению величины коэрцитивной силы H_C , по сравнению с массивным образцом (рисунок

11). Такое поведение кривой $H_C(d)$ можно объяснить с помощью модели Стонера-Вольфарта [56]. Максимальное значение коэрцитивной силы, вычисленное в рамках этой модели, при этом составляет:

$$H_{C\max} = 2K/M_S \quad (2)$$

Однако на практике, для реальных наноматериалов, это значение лежит в пределах $(0.2 - 0.4 H_{C\max})$ [57]. Причиной этого служит то, что магнитные моменты атомов могут образовывать сложные «вихревые» или «веерные» структуры. Когерентное вращение возможно реализуется в идеальной бездефектной структуре, без поверхностной анизотропии.

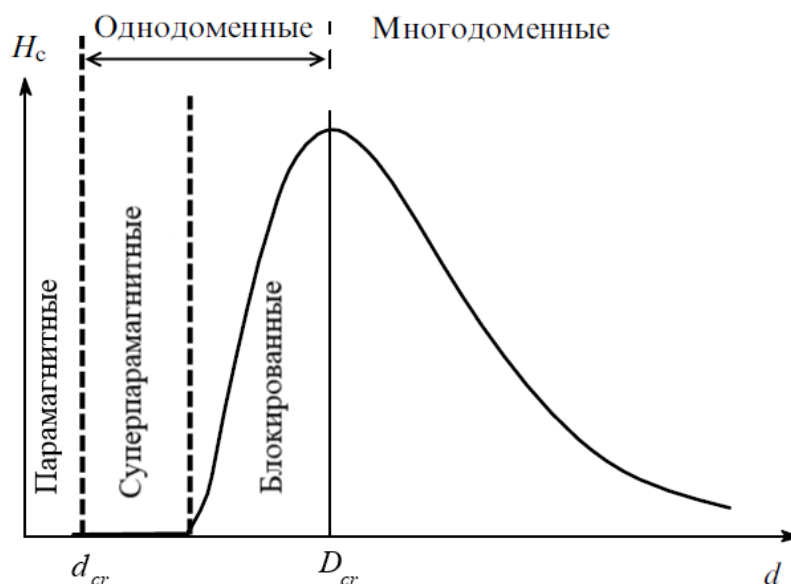


Рисунок 11. Зависимость коэрцитивной силы от размера наночастиц.

Рассмотрим предельный случай, когда размер наночастицы настолько мал, что магнитное упорядочение не может реализоваться ввиду квантовых ограничений. При переходе от отдельного атома железа, который парамагнитен, к упорядоченной структуре атомов, имеющей ферромагнитное упорядочение должен быть некий критический размер, при котором система меняет свои свойства. Для оценки этого размера можно использовать соотношение неопределенности Гайзенберга. Электрон, свободно распространяющийся в объеме частицы, имеет неопределенность импульса Δp . Обозначив, критический

размер наночастицы за d_{cr} , получим $\Delta p \sim \hbar / d_{cr}$. Соответственно неопределённость энергии электрона:

$$\Delta \varepsilon \sim \frac{(\Delta p)^2}{2m} \sim \frac{\hbar^2}{2md_{cr}^2} \quad (3)$$

Приравнивая эту энергию к энергии обменного взаимодействия, которая порядка kT_C , где T_C – температура Кюри массивного материала, получим:

$$d_{crit} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT_C}} \quad (4)$$

Значение температуры Кюри равно 500 – 1000 К для большинства материалов, следовательно критический размер ~ 1 нм. Т.е. частицы меньше этого размера не будут магнитоупорядочены (например, находиться в парамагнитном состоянии). Причем переход из магнитоупорядоченного в магнитнеупорядоченное состояние может происходить сразу, скачком, без вовлечения суперпарамагнетизма. Данный переход является фазовым переходом первого рода [58]. Для исследования подобных переходов очень информативна мёссбауэровская спектроскопия [58–60].

Еще одна интересная особенность наночастиц – это эффект суперпарамагнетизма. Суперпарамагнетизм – это явление, при котором ввиду тепловой энергии возникают флуктуаций магнитного момента мелких магнитных частиц. Гистерезис в магнитных свойствах при этом перестает наблюдаться ($H_C = 0$, $M_r = 0$), однако сигмо-подобная форма кривой намагниченности остается. Данное явление было обнаружено Неелем, а термин «суперпарамагнетизм» введен Бином [61]. В случае однодоменных частиц, образование мультидоменной структуры становится уже энергетически не выгодно. Магнитные моменты атомов имеют строгое упорядочение, ориентируются вдоль оси легкого намагничивания и образуют суммарный магнитный момент частицы. Тепловая энергия начинает «расшатывать» магнитный момент, что приводит к

когерентному колебанию магнитных моментов атомов, а значит и суммарного магнитного момента частицы относительно оси легкого намагничивания с определенной частотой. Чем меньше размер частицы, тем больше она проявляет суперпарамагнитные свойства.

Основным фактором, противодействующим колебаниям магнитного момента частицы, является магнитная анизотропия. Существует несколько источников магнитной анизотропии:

1. Магнитокристаллическая анизотропия.
2. Анизотропия формы.
3. Анизотропия, вызванная механическими напряжениями.
4. Обменная анизотропия.

Также анизотропия может быть вызвана отжигом в магнитном поле, облучением образца, пластической деформации. В самом простом случае, для изолированной частицы, в отсутствии магнитного поля и только аксиальной магнитокристаллической анизотропии, полная энергия наночастицы в зависимости от угла поворота θ ее магнитного момента имеет вид:

$$E(\theta) = KV\sin^2\theta \quad (5)$$

где K - константа магнитной анизотропии, V - объем наночастицы. График этой зависимости представлен на рисунке 12. В простейшем случае существует

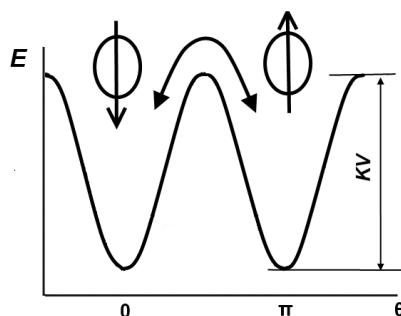


Рисунок 12. Зависимость полной энергии наночастицы от угла поворота ее магнитного момента.

два минимума энергии при $\theta = 0$ и $\theta = \pi$, разделенные энергетическим барьером величиной KV («двух-уровневая модель»)[59,62,63].

В более сложном случае, для изолированной однодоменной частицы с одноосной анизотропией, в магнитном поле H , приложенном в направлении ψ к оси анизотропии, магнитный момент этой частицы будет направлен вдоль оси легкого намагничивания. Полная энергия наночастицы в зависимости от угла поворота ее магнитного момента при этом имеет вид [64]:

$$E(\theta) = KV\sin^2\theta - M_s V H \cos(\theta - \psi) \quad (6)$$

где K - константа магнитной анизотропии, V - объем наночастицы, M_s - намагниченность насыщения. Вид этой зависимости представлен на рисунке 13 для значений $K = 4.5 \cdot 10^5$ Дж/м³, $V = 10^3$ нм³, $M_s = 1.4 \cdot 10^6$ А/м, $H = 10^5$ А/м.[64] Для энергии $E(\theta)$ имеется три минимума энергии, разделенные неэквивалентными энергетическими барьерами.

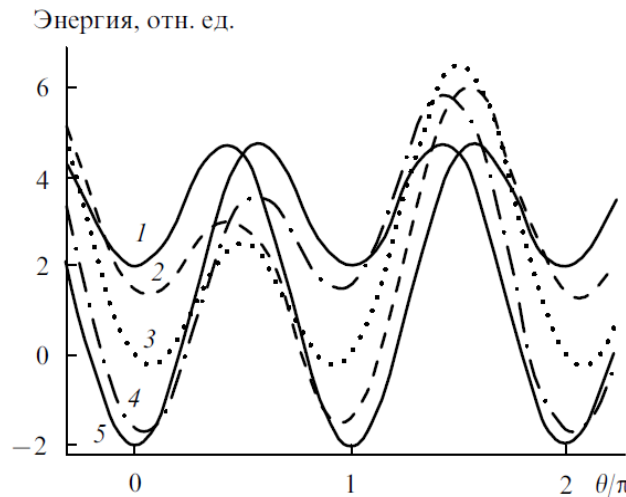


Рисунок 13. Угловая зависимости энергии одноосной магнитной наночастицы для разного направления внешнего магнитного поля H при $\psi = 180, 135, 90, 45, 0$ [64].

В общем случае, в отсутствии внешнего магнитного поля, тепловой энергии может быть достаточно для преодоления энергетического барьера, и магнитный момент начинает колебаться с некоторой частотой. Время колебаний можно найти согласно выражению Нееля- Брауна [65]:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV / kT) \quad (7)$$

где τ_0 – характерная константа, обычно ее принимают в диапазоне 10^{-9} - 10^{-11} с. Если это время меньше, чем время измерения ($t_m > \tau$) магнитного момента, то частица находится в суперпарамагнитном состоянии, гистерезис не наблюдается в магнитных свойствах ($H_C = 0$, $M_r = 0$). Если время релаксации больше времени измерения ($t_m < \tau$), то такое состояние называется блокированным. Типичное время магнитных измерений на магнетометре составляет порядка 100 с, а с помощью мессбауровской спектроскопии 10^{-9} с. Для $KV \leq kT$ из условия $t_m / \tau \geq 1$ можно оценить характерный размер частицы, при котором реализуется суперпарамагнитное состояние:

$$d \approx 3 \sqrt{\frac{kT}{K} \ln\left(\frac{t_m}{\tau_0}\right)} \quad (8)$$

Если подставить значение постоянной Больцмана, температуры ($T = 300$ К), $t_m = 100$ с, $K = 10^3$ - 10^7 Дж/м³, то получится значение размера частицы порядка 1 – 10 нм. Для наночастиц железа сферической формы, при наличии только магнитокристаллической анизотропии, при $K = 4.8 \cdot 10^5$ эрг/см³ размер составит 16 нм.

Релаксационное поведение магнитных моментов наночастиц известно уже давно и наиболее отчетливо наблюдается с помощью мессбауровской спектроскопии. Главным образом это отражается в изменении формы и ширины линий мессбауровского спектра при повышении температуры и трансформации спектра в парамагнитный синглет или дублет при высокой температуре. Для качественного понимания физических процессов происходящих в наночастицах и обработке таких спектров с максимальной эффективностью, необходимо построение соответствующих теоретических и численных квантово-механических моделей с учетом типа магнитного упорядочения в наночастицах. Так к настоящему времени уже развиты многоуровневые модели для ферромагнитных и антиферромагнитных наночастиц [59,66–69]. Теоретическая квантовомеханическая

модель поведения ферромагнитных наночастиц пока находится в стадии разработки.

По способу взаимодействия вещества с магнитным полем можно выделить три основных вида магнитных явлений:

1. Ферромагнетизм. Сильное притяжение вещества к полюсу магнита. Примеры материалов: железо, кобальт, никель и другие.
2. Парамагнетизм. Слабое притяжение к полюсу магнита. Примеры материалов: алюминий, хром, платина, хлорное железо и другие.
3. Диамагнетизм. Слабое отталкивание от полюса магнита. Таких веществ большинство в природе. Примеры: вода, дерево, пластик, NaCl , SiO_2 , CaCO_3 и большинство органических и биологических материалов.

На рисунке 14 представлены схематично интересные типы магнитных наночастиц. Здесь присутствуют как ферромагнитные, так и антиферромагнитные, ферримагнитные и суперпарамагнитные материалы, также представлены соответствующие кривые намагничивания. На рисунках 14а и 14с показан ферромагнетик и кривая намагничивания ферромагнитных наночастиц размером $D \geq D_{cr}$. Здесь наблюдается гистерезис, высокое значение намагниченности насыщения, остаточной намагниченности. На рисунке 14d отображено суперпарамагнитное состояние, характерное для частиц размером $D < D_{cr}$. Здесь отсутствует гистерезис ($M_r = 0$, $H_c = 0$). На рисунке 14е видно, что взаимодействие ферромагнитных и антиферромагнитных областей приводит к сдвигу петли гистерезиса на значение H_{eb} и росту коэрцитивной силы - так называемое обменное подмагничивание. Рисунок 14f показывает, что чистые антиферромагнитные наночастицы могут находиться как в состоянии суперпарамагнитной релаксации, так и иметь слабый магнитный момент в виду не компенсированных моментов на поверхности (синие стрелки).

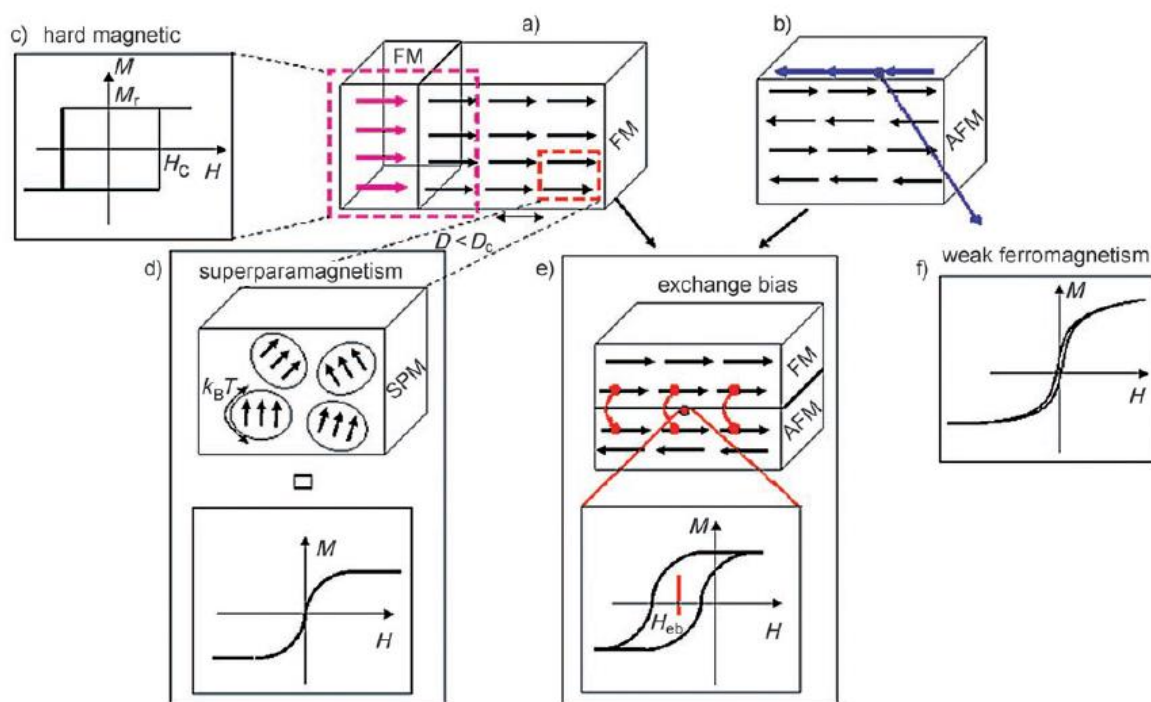


Рисунок 14. Различные виды магнитного упорядочения в наноматериалах и соответствующие кривые намагничивания.

а) Ферромагнетик б) Антиферромагнетик в) Кривая намагниченности ферромагнитных наночастиц д) Суперпарамагнитное состояние е) Обменное подмагничивание ф) Кривая намагниченности антиферромагнитных наночастиц [70].

Основные характеристики намагниченности наноструктур можно отразить с помощью двух типов зависимостей намагниченности - от внешнего магнитного поля и от температуры.

Для наноструктур состоящих из суперпарамагнитных частиц при условии $KV \ll kT$ выражение намагниченности описывается формулой Ланжевена [58]:

$$M_s = nM \left[\text{cth} \left(\frac{MH}{kT} \right) - \frac{kT}{MH} \right] \quad (9)$$

где n – число суперпарамагнитных частиц в единице объема, M – намагниченность частицы, H – внешнее магнитное поле, T – температура, k – постоянная Больцмана. Эту формулу можно использовать при условии, что суперпарамагнитные частицы магнитно изотропны с магнитным моментом M , не взаимодействующие между собой. Приближенное значение намагниченности для слабого поля $MH \ll kT$ вычисленное из формулы (9) имеет вид:

$$M_s \approx \frac{nM^2H}{3kT} \quad (10)$$

Для сильных магнитных полей $MH \gg kT$:

$$M_s \approx nM \left(1 - \frac{kT}{MH} \right) \quad (11)$$

Измерение начального наклона кривой (9) ($M/3kT$) дает возможность определения M и, следовательно, размера наночастицы. Отметим, что на практике частицы, как правило, магнитно анизотропны и расчет намагниченности существенно усложняется [58].

Исследование температурной зависимости намагниченности дает возможность найти так называемую температуру блокировки T_B . При этой температуре происходит прекращение тепловых флуктуаций магнитного момента, и спиновое состояние домена замораживается. Температура блокирования зависит от константы магнитной анизотропии, размера наночастицы, приложенного магнитного поля, времени измерения. Таким образом она будет иметь разные значения для разного времени измерения. Более того, изменение диаметра наночастицы в два раза может привести к изменению времени релаксации на несколько порядков величины!

Для определения температурной зависимости намагниченности проводятся два типа измерений – охлаждение в нулевом магнитном поле (zerofield cooling, ZFC) и охлаждение в ненулевом магнитном поле (field cooling, FC). В методике ZFC образец охлаждают до криогенной температуры в отсутствии магнитного поля, а затем включают постоянное магнитное поле и начинают медленно увеличивать температуру, регистрируя значение намагниченности. Методика FC отличается от ZFC только тем, что образец охлаждают в ненулевом магнитном поле.

Для магнитно-неоднородных магнетиков в слабых полях кривые FC и ZFC обычно совпадают при высоких температурах, но начинают различаться ниже некоторой температуры. При этом кривая ZFC имеет максимум при некоторой температуре, а кривая FC, как правило, монотонно возрастает вплоть до самых низких температур. Типичный вид такой зависимости представлен на рисунке 15.

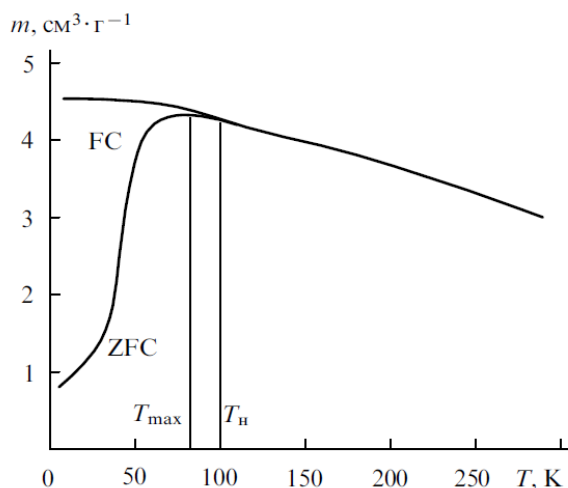


Рисунок 15. Зависимость магнитного момента от температуры для образца содержащего наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полиэтиленовой матрице [64].

Для системы монодисперсных однодоменных частиц температура блокирования – температура, при которой эта система скачком переходит в суперпарамагнитное состояние. При этой температуре кривые FC и ZFC расходятся. Однако, на практике всегда имеется распределение частиц по размерам, и фазовый переход размывается по температуре. Тогда кривые FC и ZFC расщепляются при температуре выше T_H , которую можно считать температурой блокирования самых крупных частиц. А температуру T_{max} – с температурой блокирования самых малых частиц [64].

Точно определить температуру блокирования удастся не всегда. Например, распределение частиц по размеру в исследуемом образце приводит к распределению температур блокирования, а влияние магнитных взаимодействий между наночастицами существенно усложняет анализ экспериментальных данных. Можно выделить следующие основные типы магнитных взаимодействий в ансамбле малых частиц: диполь-дипольное, прямое обменное взаимодействие

между соприкасающимися частицами, суперобменное взаимодействие металлических частиц в изолирующей матрице, а также РККИ-обменное взаимодействие (взаимодействие Рудермана — Киттеля — Касуя — Иосиды) металлических частиц в металлической матрице [71]. РККИ-обменное взаимодействие - косвенное обменное взаимодействие между магнитными ионами, осуществляемое через коллективизированные электроны проводимости. Дипольное взаимодействие практически всегда присутствует в магнитных наночастицах. Оно является дальнедействующим и анизотропным. А оценить какое именно из межчастичных взаимодействий играет ключевую роль в проявлении особенностей свойств довольно сложная задача. Это вызвано распределением частиц по размеру, форме и наличием нескольких осей анизотропии.

При изучении парамагнитных наночастиц по зависимости ZFC также можно получить сведения об эффективном магнитном моменте, приходящемся на формульную единицу для данного образца. Для этого парамагнитный участок кривой должен хорошо аппроксимироваться законом Кюри-Вейса [72]. Как правило, аппроксимируют кривые $\chi(T)$ или $1/\chi(T)$. Закон Кюри-Вейса имеет вид:

$$\chi(T) = \frac{M(T)}{H} = \frac{C}{T - \theta} \quad (12)$$

где $\chi(T)$ – магнитная восприимчивость, $M(T)$ – намагниченность, H – внешнее поле, C – константа Кюри, θ – парамагнитная температура Кюри. Как правило для большинства массивных парамагнетиков эта температура имеет порядок величины около 10К или меньше. Она может принимать как положительные, например для MnCl_2 , так и отрицательные значения - для FeSO_4 [72]. Если θ отрицательная, то молекулярное поле противоположно внешнему полю и стремится уменьшить восприимчивость. Как правило, это признак проявления антиферромагнетизма. Константа C связана с эффективным магнитным моментом приходящемся на формульную единицу и определяется из закона Кюри и формулы аналогичной (10) в приближении $MH \ll kT$:

$$C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3Mk} \quad (13)$$

где M – молярная масса соединения, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, μ_{eff} – эффективный магнитный момент. Соответственно магнитный момент:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3MkC}{N_A}} \quad (14)$$

На практике эффективный магнитный момент обычно выражают в единицах магнетона Бора ($\mu_B = 0.927 \cdot 10^{-20}$ erg/Oe).

1.3.2. Некоторые применение нанокмползитов

Область применения магнитных наночастиц достаточно широка: магнитные жидкости [73], катализ [74,75], устройства с высокой плотностью хранения информации [76–79], биотехнологии и биомедицина [80], магнитно-резонансная томография [81], сенсорная техника и проекты по восстановлению окружающей среды [82,83].

В устройствах хранения информации используется наноматериалы на основе сплавов FePt или FeCo, оксидов железа, таких как магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$), и других ферритов. Как правило они используются в качестве материала, на который производится непосредственно запись информации. Точный состав и технология нанесения материала меняется в зависимости от фирмы производителя и составляют коммерческую тайну. Наносплавы FePt и FeCo могут применяться в новых постоянных магнитных, магнитных сенсорах и системах магнитного охлаждения. А наночастицы оксидов железа нашли также свое применение в биологии и медицине, в количественном определении биологической активности лекарственных препаратов и их выделении [84], в обнаружении [85], диагностике и лечении клинических болезней [86–88], в удалении органических отходов из воды, с последующей их каталитической переработкой.

В настоящее время наиболее широко наночастицы оксидов железа используются в двух областях медицины, а именно в магнитной резонансной томографии и при гипертермии [88–90]. В первом случае парамагнитные наночастицы оксидов железа используются в качестве контрастного агента [91,92], который может вводиться внутривенно и накапливается в областях с повышенным кровоснабжением (например, злокачественная опухоль), взаимодействует с атомами водорода и внешним переменным магнитным полем томографа и создает подсвеченное изображение опухоли на томограмме. Во втором случае происходит контролируемый нагрев (до температуры около 45°C) магнитных наночастиц в заданных областях тканей. Эффект основан на выделении тепла после каждого цикла перемагничивания. Т.е. создав наночастицы с необходимым значением коэрцитивной силы и доставив их в место расположения опухоли, можно с помощью внешнего магнитного поля вызвать локальный нагрев и, либо за счет тепла уничтожить опухоль, либо, в случае использования таких наночастиц в качестве капсул с лекарством, высвободить лекарственное средство. Таким образом, значительно улучшается эффективность и безопасность лечения, оставляя здоровые ткани и клетки организма не поврежденными.

Магнитные наночастицы, как ферромагнитные, так и суперпарамагнитные, в том числе и в составе магнитных жидкостей, могут применяться в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений (в частности, в терапии рака с использованием эффекта гипертермии, обусловленного магнитным нагревом), для обнаружения, выделения, иммобилизации и модификации биологически активных соединений, клеток и клеточных органелл, а также в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии. В основном суперпарамагнитные наночастицы предпочтительнее, чтобы избежать излишней агломерации частиц. Серьезной проблемой, способной ограничить применение магнитных наночастиц, может стать их потенциальная токсичность.

Магнитные наночастицы встречаются и во многих биологических объектах. Установлено, что магнитные наночастицы играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Наиболее распространенными магнитными наночастицами в живых организмах являются магнетит и ферригидрит (минеральное ядро ферритина). Магниточувствительные бактерии имеют специальные органеллы - магнитосомы, в которых и происходит синтез частиц магнетита из солей железа. Не только магнетит может быть синтезирован в органеллах бактерий. В работах [17,93] исследовался аналог магнетита – грейгит Fe_3S_4 , найденный в бактериях, ориентирующихся в магнитном поле Земли. Ансамбли магнитных наночастиц играют важную функциональную роль, обеспечивая ориентацию бактерий в магнитном поле Земли. Процессы формирования неорганических наноструктур в биологических системах происходят самопроизвольно в контакте с высокоорганизованной молекулярной матрицей, характеризуются высокой степенью воспроизводимости формы и состава частиц, протекают практически при температурах окружающей среды (существенно ниже 100°C) и в водной фазе. Эти процессы представляют собой комплекс сложных и не до конца изученных реакций, в которых важную роль играет супрамолекулярная организация частиц и структура органической матрицы, существенно влияющей на нуклеацию и рост наночастиц. Выяснение механизмов биоминерализации и их использование для разработки новых методов синтеза наночастиц, эффективного контроля их состава, структуры, размера и морфологии может стать весьма перспективным подходом в нанобиотехнологии и при создании новых наноматериалов.

Магнитные наночастицы встречаются не только в бактериях, но и в клетках высших живых организмов. Считается, что содержащиеся в клетках анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать соответствующую информацию другим биорецепторам организма. Полагают, что устойчивая пространственная ориентация многих высших живых организмов (например, при сезонной миграции птиц и рыб)

связана с их способностью в каждый данный момент определять свое положение относительно магнитного поля Земли.

Одной из проблем, с которой сталкиваются при получении наноматериалов в лабораторных условиях - это их стабилизация на длительный период времени. Ввиду высокой поверхностной энергии, а значит и химической активности, наночастицы зачастую подвержены взаимодействию с окружающей средой, в частности, окислению на воздухе и гидратации, что приводит к потере их магнитных характеристик и увеличению распределения по размерам. Чтобы этого избежать, в качестве покрытия используют как органические поверхностно активные вещества или полимеры, так и неорганические (углерод, кремний). Отметим, что иногда такое покрытие может иметь дополнительный функционал для соответствующих применений.

1.3.3. Особенности свойств наночастиц сульфидов железа. Применение

Как уже отмечалось выше, в природе существуют различные соединения сульфидов железа. FeS_2 (марказит, пирит), Fe_3S_4 (грейгит), Fe_{1-x}S (пирротин $0 < x < 0.125$; троилит $x = 0$; макинавит $x = -0.05$). Все эти сульфиды обладают интересными и уникальными магнитными, электронными, а также структурными свойствами, которые сильно зависят от стехиометрического отношения между Fe и S. Например, для $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ (или Fe_7S_8) было обнаружена высокая электрическая проводимость, высокая термоэлектрическая мощность, сильный эффект Холла [94]. Среди всех сульфидов железа только пирротин и грейгит проявляют ферромагнитные свойства (троилит – антиферромагнитные).

В последнее десятилетие магнитные наноматериалы все больше и больше привлекают внимание ученых. В первую очередь это вызвано их применением в различных областях науки, начиная от спинтроники и заканчивая биологией и медициной. Наночастицы сульфидов железа могут применяться и в устройствах с высокой плотностью хранения информации, и в энергоемких батареях (в качестве

материала анода Ni-MH батареи) [95], и в устранении загрязнений окружающей среды [96], в биологии и медицине.

Среди магнитных наноматериалов нанокристаллиты оксидов железа, таких как магнетит и маггемит уже давно и интенсивно изучались. В настоящее время они уже нашли достаточно широкое применение в медицине. С другой стороны сульфиды железа также принадлежат к семейству халькогенидов (бинарные соединения с металлами элементов VI группы периодической системы элементов, а именно: сера, селен, теллур, полоний), но исследования наноразмерных объектов на основе сульфидов железа долгое время не вызывали большого интереса. В первую очередь потому, что сами сульфиды железа не получили такого широкого применения, как оксиды, да и синтез нанообъектов с хорошо выраженной структурой вызывал некоторые трудности. Во-первых, из-за наличия сильно восстановленного иона железа и подверженного окислению иона серы. Во-вторых, ион железа также окисляется на воздухе, а значит, при синтезе трудно избежать образования примесей оксидов и гидроксидов железа. И в-третьих, необходим строгий контроль за температурой при которой идет реакция синтеза (см. фазовую диаграмму сульфидов железа на рисунке 1).

Существует множество методов получения наноразмерных структур. Например, с помощью пиролиза одномерного органо-неорганического гибрида прекурсора (комплексное соединение, содержащее железо, серу и другие элементы) были получены нанопровода пирротина (Fe_{1-x}S , $x=0.12$ и 0.09) диаметром около 100 нм [97]. Как показал анализ, они обладают поликристаллической структурой. Гидротермальным методом в присутствии внешнего магнитного поля были получены структуры марказита и грейгита. По форме они похожи на прутья с диаметром до микрометра. Исследование магнитных свойств этих структур показало, что структуры марказита обладают диамагнитными свойствами, а грейгита – ферромагнитными [98]. Недавно сообщалось о получении антиферромагнитных наночастиц FeS непосредственным смешиванием соли двухвалентного железа и сульфида натрия

в водном растворе в присутствии дендримера [96]. Используя механизм пар-жидкость-кристалл, в работе [99] были получены наночастицы по форме напоминающие гантели (гексагональные нанодиски, соединенные нанопроводами), причем, как показал анализ, нанодиски состоят из Fe_9S_8 , а нанопровода - Fe_7S_8 . Таким образом, в настоящее время исследователи научились получать наноразмерные сульфиды железа различной морфологии: нанопровода, нанодиски, нанокристаллиты, наногантели и даже наноструктуры по форме напоминающие цветки [95].

1.4. Постановка задачи исследований. Обоснование выбора образцов и методов исследования

Халькогениды железа – это огромное семейство соединений, в котором встречаются материалы с различным типом проводимости (проводники, полупроводники и диэлектрики) и различными магнитными свойствами (ферри- и ферро-магнетики, антиферромагнетики и парамагнетики). К настоящему времени хорошо изучены структурные, электронные и магнитные свойства массивных соединений этого семейства, однако наноструктурированным системам стало уделяться внимание только в последние десятилетия. Достигнут существенный прогресс в понимании процессов роста и получения нанокомпозитов с заданными свойствами. Вместе с тем, широкое практическое применение в медицине и технике получили нанокомпозиты на основе оксидов железа. В таких журналах как “Biomaterials” (impact 8.3) или «Materials Science and Engineering: C» (impact 2.7) при поисковом запросе «iron oxides nano» выдается сотни статей, посвященных применению этих материалов в медицине. Например, предполагается их использование в качестве контрастного агента в магниторезонансной томографии, в адресной доставке лекарств, а также в различных устройствах записи и хранения информации, сенсорах. Такой быстрый переход к практическому применению во многом связан с простотой получения наночастиц и относительной стабильности в воздушной среде. В отличие от оксидов наночастицы сульфидов железа сложнее синтезировать ввиду сильной

зависимости свойств от соотношения Fe/S и температуры синтеза. Также они больше подвержены деградации и окислению на воздухе, поэтому необходимо использование специальных покрытий, например из поливинилпирролидона (PVP), триоктилфосфина (TOP) и др. Очевидно, что изучение свойств нанокмппозитов сульфидов железа, является актуальной и важной задачей, решение которой, позволит научиться получать материалы с необходимыми характеристиками для прикладных целей.

Для применения в различных устройствах хранения и записи информации наибольший интерес представляют соединения сульфидов железа обладающие магнитными свойствами, а именно Fe_3S_4 , CuFeS_2 , Fe_{1-x}S , CuFe_2S_3 . Если для массивных соединений накоплено уже достаточно знаний о свойствах этих материалов, то с переходом в «нано» область можно ожидать появление новых особенностей в свойствах под влиянием эффектов поверхности и квантоворазмерных эффектов.

Грейгит Fe_3S_4 – магнитный полуметалл, структурный аналог соединения Fe_3O_4 . Магнитные и электронные свойства наночастиц Fe_3S_4 изучены не в полной мере, так как во многом они зависят от условий синтеза. Также в литературе не уделялось внимание влиянию размерных эффектов на магнитные свойства соединения. В этом направлении наиболее информативным методом исследования будет мёссбауэровская спектроскопия.

Халькопирит CuFeS_2 – магнитный полупроводник, с шириной запрещенной зоны для массивного соединения порядка 0.6 эВ. Однако в литературе было показано, что для наночастиц можно получить значение щели до 1.2 эВ и этот параметр сильно зависит от размера и формы наночастиц [3]. Важным вопросом также является уточнение валентного состояния железа в этом соединении. Как минимум два варианта могут иметь место в халькопирите $\text{Cu}^{1+}\text{Fe}^{3+}(\text{S}^{2-})_2$ и $\text{Cu}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{S}^{2-})_2$ [32,33]. Соотношения между ионными состояниями и магнитными и электронными свойствами CuFeS_2 до конца еще не ясны.

Особенно интересным для исследования является соединение CuFe_2S_3 , которое может находиться в двух фазовых состояниях – с орторомбической и кубической кристаллической структурой. В орторомбической фазе ионы железа упорядоченно расположены в тетраэдрических узлах и между ними происходит электронный обмен. Предполагается, что в кубической структуре атомы металла случайным образом распределены по своим узлам [37], однако, надежные данные отсутствуют. Исследования наночастиц этого соединения, их магнитные и электронные свойства практически не изучены.

Особенность соединений на основе пирротина Fe_{1-x}S заключается в наличии вакансий в их кристаллической структуре (тип NiAs). Для наночастиц это играет существенную роль, так как свойства этих материалов кардинальным образом зависят от характера упорядочения катионных вакансий [7]. В частности, перераспределение вакансий вызывает значительное изменение в магнитных свойствах. В связи с этим большой интерес вызывает изучение эффекта допирования пирротина различными атомами, например Cr, который может значительно менять свойства наночастиц.

Серьезной проблемой является применение применения магнитных наночастиц в биологии и медицине, особенно в адресной доставке лекарственных препаратов. Основными требованиями здесь являются простота синтеза, нетоксичность, химическая стабильность, биосовместимость с тканями и всем организмом, а также особенность магнитных свойств (суперпарамагнетизм). В этом направлении представляет интерес изучение оксидов железа в полимерных капсулах. Мессбауэровская спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния позволят изучить фазовый состав, магнитные и электронные свойства таких наночастиц, что позволит разработать рекомендации по их применению.

На основе вышеизложенного, перечисленные соединения были выбраны в качестве объектов исследования, а в качестве экспериментальных методик были использованы порошковая рентгеновская и электронная дифракция, для уточнения фазового состава, сканирующая и просвечивающая электронная

микроскопия (включая микроскопию высокого разрешения), магнитные измерения в диапазоне температур 5 – 390 К, спектроскопия комбинационного рассеяния, мессбауэровская спектроскопия, в том числе низкотемпературная вплоть до 10К.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Мессбауэровская спектроскопия

Мессбауэровская спектроскопия – это уникальная экспериментальная методика, позволяющая получать информацию о химических, структурных и магнитных свойствах вещества не прибегая к разрушению образца. Метод основан на эффекте поглощения и испускания γ -лучей ядрами атомов вещества без отдачи (без потери энергии γ -кванта на отдачу ядра). Этот метод назван в честь открывшего его ученого - Рудольфа Мессбауэра в 1957 г., удостоенного за это открытие Нобелевской премии (в 1961 г.)

Процесс резонансного поглощения и рассеяния γ -кванта состоит в следующем. Атомные ядра обладают дискретными энергетическими состояниями. Ядро, как и атом или ион, может находиться в основном состоянии, то есть в состоянии с наименьшей энергией, и в возбужденных состояниях с более высокой энергией. Энергия первого возбужденного состояния различна у разных ядер и может составлять десятки килоэлектронвольт ($1 \text{ кэВ} = 10^3 \text{ эВ}$, $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). В возбужденном состоянии ядро может оказаться либо в результате поглощения γ -кванта, энергия которого $\hbar\omega$ равна разности энергий между возбужденным и основным состояниями ядра, либо в результате радиоактивного распада, сопровождающимся испусканием γ -кванта. Если, на пути этого γ -кванта с частотой ω установить мишень, состоящую из того же элемента, что и излучатель, то этот фотон может поглотиться и перевести атом мишени в возбужденное состояние. Спустя короткое время возбужденный атом перейдет в основное состояние с испусканием фотона с частотой ω . Таким образом, будет ослаблено излучение в направлении первичного пучка, и будет наблюдаться излучение той же частоты, что и падающее, идущее из мишени во всех направлениях. В этом и состоит процесс резонансного поглощения и рассеяния.

2.1.1. Свободный атом. Энергия отдачи ядра при испускании и/или поглощении γ -кванта

В простейшем случае удобно рассматривать резонансное испускание/поглощение на свободном атоме. При испускании ядром γ -кванта низкой энергии ядро испытывает отдачу (по закону сохранения импульса), что приводит к уменьшению энергии γ -кванта на величину энергии отдачи. Положим, что атом массой M в исходном состоянии покоится. Согласно закону сохранения импульса имеем:

$$0 = M\bar{v} + \hbar\bar{k} \longrightarrow v = \frac{\hbar\omega}{Mc} \quad (15)$$

где k – волновой вектор ($k = \omega/c$), M – масса атома и v – скорость, с которой движется атом после отдачи. Если энергия γ -кванта равна примерно 100 кэВ (10^{-7} эрг), а атом, его испустивший имеет массу 10^{-22} г, то

$$v \sim \frac{10^{-7}}{10^{-22} \cdot 10^{10}} \sim 10^5 \text{ см/с}$$

т.е. скорость v по порядку величины совпадает со средней тепловой скоростью.

Энергии отдачи E_R может быть вычислена по формуле:

$$E_R = \frac{(\hbar k)^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (16)$$

где $E_\gamma = \hbar\omega$ – энергия γ -кванта, M – масса мёссбауэровского атома c – скорость света. Для типичного изотопа ^{57}Fe $E_\gamma = 14.4$ кэВ, масса $M = m_{p/n} \cdot A$, где $m_{p/n}$ – масса ядра (протона или нейтрона), $A = 57$ – атомный вес изотопа, и энергия отдачи равна:

$$E_R \approx 3 \cdot 10^{-15} \text{ эрг} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}, \Delta\omega = \frac{E_R}{\hbar} \approx 3 \cdot 10^{-12} \text{ с}^{-1}$$

Из приведенных расчетов видно, что энергия отдачи малая величина по сравнению энергией γ -кванта. Однако, этой энергии может быть достаточно для того, чтобы линии испускания и поглощения не перекрывались и резонансный эффект не наблюдался. Это реализуется в случае, когда $E_R \gg \Gamma$, где Γ -ширина линии (см. рисунок 16).

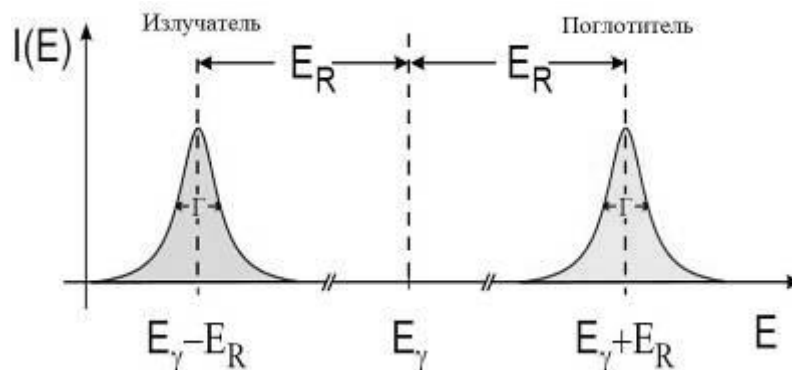


Рисунок 16. Потеря γ -квантом энергии на отдачу. Линия испускания смещена относительно линии поглощения на $2E_R$.

2.1.2. Краткие сведения о параметрах мессбауэровских спектров

2.1.2.1. Ширина и форма линии

Для оценки величины естественной ширины линии воспользуемся соотношением неопределенности для энергии и времени. Неопределенность в энергии соответствует ширине Γ ядерного состояния (ширине возбуждённого уровня) и проявляется также в ширине линии γ -излучения, в то время как неопределенность во времени соответствует среднему времени жизни τ состояния ядра. Эти неопределенности связаны соотношением:

$$\Gamma \tau = \hbar \quad \Gamma = \frac{0.693\hbar}{\tau_{1/2}} \quad (17)$$

Типичное значение времени жизни ядра в возбуждённом состоянии $\tau_{1/2} = 10^{-7} \text{ с}$ соответствует ширине линии $4.6 \cdot 10^{-9} \text{ эВ}$, которая на *6 порядков* меньше энергии, теряемой на отдачу ядра [100,101]! Линия испускания не перекрывается с линией поглощения γ -излучения, т.е. резонансное ядерное поглощение не может наблюдаться.

Линия испускания (поглощения) имеет лоренцеву форму и аналитически представима в виде:

$$I(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \cdot \frac{1}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (18)$$

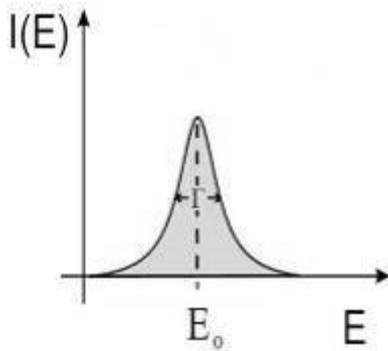


Рисунок 17. Форма резонансной кривой.

где Γ – естественная ширина линии, $E = \hbar\omega$. Это распределение графически показано на рисунке 17 Резонансная флуоресценция будет наблюдаться, когда линии испускания и поглощения будут перекрываться, то есть при $2E_R < \Gamma$.

Отметим, что тепловое движение молекул может заметно уширять линии испускания и поглощения за счет эффекта Допплера. Среднее значение квадрата доплеровской ширины $\langle(\Delta E)^2\rangle$

можно приближенно найти из соотношения:

$$\frac{\langle(\Delta E)^2\rangle}{E^2} \approx \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2}, \quad \langle(\Delta E)^2\rangle \approx \frac{E_R \cdot M c^2 \cdot k_B T}{c^2 \cdot M} = E_R \cdot k_B T \quad (19)$$

где $\langle v^2 \rangle \sim k_B T / M$ - среднее значение квадрата тепловой скорости атома. Для приведенных значений это уширение имеет величину порядка энергии отдачи. Следовательно, доплеровская ширина может быть значительно больше естественной ширины спектральной линии. Р.Л. Мёссбауэр показал, что для ядра, фиксированного в кристаллической решетке твердого тела, существенная доля фотонов, называемая коэффициентом Лэмба-Мёссбауэра, испускается и поглощается без отдачи. Соответствующие линии излучения имеют естественную ширину, без вклада от теплового уширения [101].

2.1.2.2. Вероятность эффекта Мессбауэра

Большинство физических экспериментов по эффекту Мессбауэра проводится на ядрах изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn в изомерном состоянии. Изомерные состояния отличаются от обычных возбуждённых состояний ядер тем, что вероятность перехода во все нижележащие состояния для них сильно подавлена правилами запрета по спину и чётности. В частности, подавлены

переходы с высокой мультипольностью (то есть большим изменением спина, необходимым для перехода в нижележащее состояние) и малой энергией перехода. Время жизни изомерных состояний превышает доли микросекунды (и может измеряться годами), тогда как типичное время жизни неизомерных возбуждённых состояний порядка пикосекунд и меньше. Важно, что никакой природной разницы, кроме времени жизни, между теми и другими нет и граница между изомерными и неизомерными возбуждёнными состояниями ядра — вопрос соглашения [102].

Чтобы понять, что происходит в случае, когда излучающие атомы находятся внутри кристалла (закреплены в жесткой кристаллической решетке) рассмотрим следующие возможности.

1. Если энергия отдачи ядра велика по сравнению с энергией связи атома в решетке, то атом будет выбит из своего положения. Минимальная энергия, необходимая для смещения атома порядка 10 эВ .

В этом случае резонансное поглощение отсутствует.

2. Если энергия отдачи ядра больше некоторой характерной энергии (энергии фононов в решетке) и меньше энергии связи атома в решетке, то переданная энергия расходуется на нагрев решетки (возбуждение фононов), а смещение атома не происходит.

3. Если энергия отдачи ядра меньше энергии фононов, то возникает **новый, квантовый эффект, связанный с тем, что решетка, как квантовая система, не может возбуждаться произвольным образом. Решетка поглощает переданную энергию как целое. При этом есть вероятность испускания без потери энергии на отдачу.**

Согласно эйнштейновской модели твердое тело может быть описано совокупностью $3N$ гармонических осцилляторов (где N -число атомов в кристалле) колеблющихся с одинаковой частотой ω . Состояние твердого тела задаётся квантовыми числами этих осцилляторов. Единственное возможное изменение состояния твердого тела сводится к увеличению или уменьшению этих квантовых чисел, т.е. поглощению фонона с энергией $\hbar\omega$, которая по порядку величины равно

10^{-2}эВ . Испускание или поглощение γ -кванта должно приводить к изменению энергии решетки на величину кратную энергии фонона ($0, \pm \hbar\omega, \pm 2 \hbar\omega, \dots$). Если величина энергии отдачи меньше чем энергия фонона, то возникает ненулевая вероятность безотдачного поглощения или испускания γ -кванта без возбуждения фононов. Вероятность такого процесса называют вероятностью эффекта Мёссбауэра.

В дебаевском приближении, вероятность f процесса испускания (поглощения) γ -квантов без отдачи имеет вид: [100]

$$f = \exp \left[-\frac{E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right\} \right] \quad T \ll \theta_D \quad (20)$$

Плотность колебательных состояний кристалла уменьшается с понижением температуры, следовательно, и доля (вероятность) испускаемых (поглощаемых) без отдачи γ -квантов должна увеличиваться с понижением температуры. При низких температурах:

$$f_{T=0} = \exp \left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D} \right] = \exp \left[-\frac{3E_\gamma^2}{4Mc^2 k\theta_D} \right] \quad (21)$$

θ_D - температура Дебая для источника и поглотителя, E_R - энергия отдачи для свободного ядра, T - температура источника или поглотителя, E_γ - энергия γ - перехода. Характерные значения f равны: 0.91 для γ -лучей Fe^{57} с энергией 14.4 кэВ и 0.06 для γ -лучей Ir^{191} с энергией 129 кэВ в обоих случаях для обычных кристаллических решеток металлов железа и иридия.

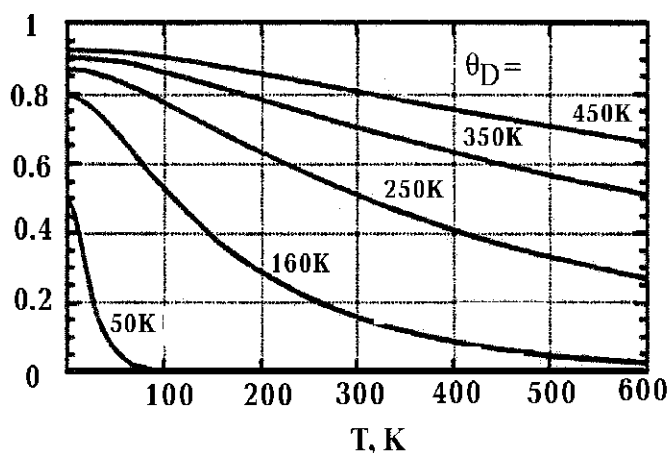


Рисунок 18. Температурная зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра в дебаевской модели.

2.1.2.3. Изомерный химический сдвиг. Кулоновское взаимодействие ядра с электронной оболочкой

Мёссбауэровский спектр позволяет сравнивать с большой точностью энергии ядерных переходов в двух веществах. Если излучатель и поглотитель содержат одни и те же изотопы, но их электронные структуры различны, например разное число внешних (валентных) электронов, или различны типы химической связи в веществах излучателя и поглотителя, то энергии переходов для ядра источника γ -квантов и ядра-поглотителя оказываются также различными (рисунок 19)

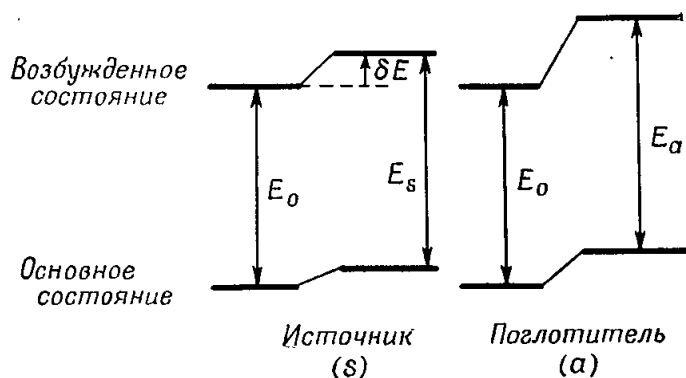


Рисунок 19. Схема возникновения изомерного сдвига δ в мёссбауэровских спектрах.

Это обусловлено тем, что ядро окружено и пронизано электронным зарядом, с которым оно взаимодействует электростатически. В результате любая перестройка внешней оболочки мёссбауэровского атома приводит к изменению энергии испускаемых (поглощаемых) γ -квантов. Наличие разности в энергии перехода для излучателя и поглотителя приводит к тому, что при неподвижном излучателе не наблюдается резонансного поглощения γ -квантов в поглотителе. Для того чтобы зарегистрировать мёссбауэровский спектр в этом случае, необходимо изменить энергию γ -квантов, испускаемых излучателем, что достигается движением излучателя со скоростью $\pm V$, то есть использованием эффекта Доплера. При этом значение скорости, которую нужно сообщить источнику (или поглотителю) составляет порядка мм/с. Положение центра

резонансной линии в мёссбауэровском спектре, измеренное в единицах скорости или энергии, и называется *изомерным сдвигом*.

В мёссбауэровских опытах этот сдвиг становится измеримым, так как мы сравниваем энергию ядерного перехода в источнике с энергией перехода в поглотителе. С помощью этого метода при выборе в качестве стандарта подходящего вещества можно измерять малые различия в энергии γ -лучей, не зная энергию перехода в стандартном веществе. Например, в случае Fe^{57} энергия γ - кванта, равная $1.436 \cdot 10^4$ эВ, известна с точностью ± 10 эВ, но мы можем легко измерить разности энергий γ - квантов с точностью до 10^{-10} эВ.

Ядра в возбужденном и основном состояниях имеют различные радиусы R_{ex} и R_0 , поэтому энергия γ -квантов, возникающих при переходах между этими уровнями, содержит разность электростатических энергий ядра.

$$\delta E = \frac{4\pi}{5} Ze^2 R^2 \frac{\delta R}{R} \left\{ \underset{\substack{\text{ядерный} \\ \text{множитель}}}{|\psi_a(0)|^2} - \underset{\substack{\text{атомный} \\ \text{множитель}}}{|\psi_s(0)|^2} \right\} \quad (22)$$

где $\delta R = R_{\text{ex}} - R_0$

Последнее выражение состоит из двух множителей. Второй множитель содержит плотность электронного заряда на ядре, которая, по существу, является атомным, или химическим параметром, так как определяется валентным состоянием атома. Первый множитель содержит только ядерные параметры, в частности разность между радиусом изомерного, возбужденного состояния и радиусом основного состояния.

Систематические измерения химических сдвигов в различных соединениях железа (рисунок 20) показали, что значения изомерных сдвигов определяются степенью ионизации ионов железа [101]. Так, например, для ионов Fe^{3+} (электронная конфигурация $3d^5$) изомерные сдвиги меньше, чем для ионов Fe^{2+} ($3d^6$). Так как плотность $3d$ электронов на ядре равна нулю, то разница в изомерных сдвигах объясняется различным экранирующим влиянием $3d$ -

электронов на 3s - орбитали. Удаление 3d-электрона увеличивает плотность 3s электронов на ядрах.

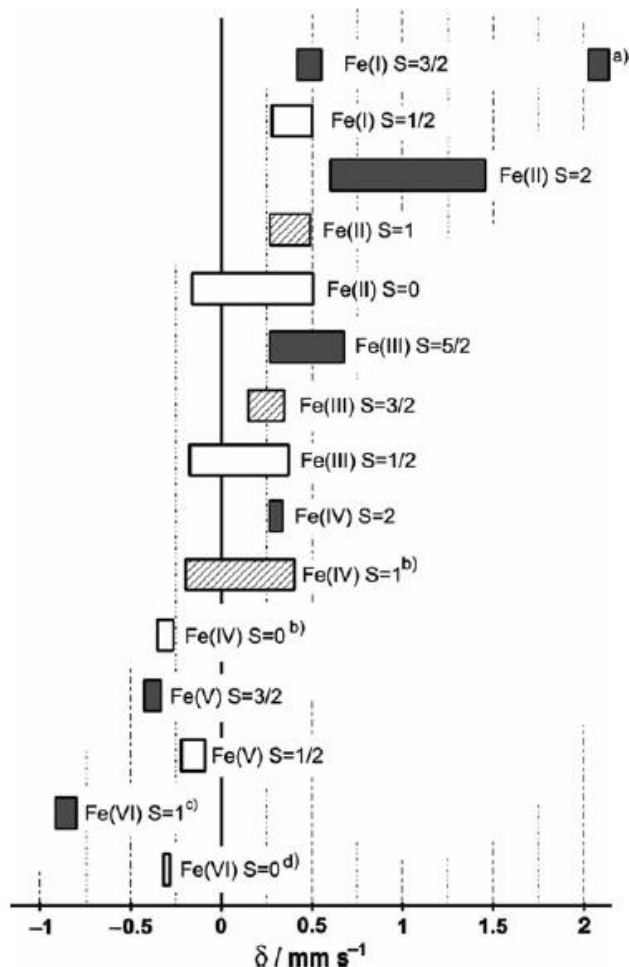


Рисунок 20. Диапазоны изомерных сдвигов, наблюдаемые на ^{57}Fe относительно $\alpha\text{-Fe}$ при комнатной температуре.

Измерение изомерного сдвига имеет важное значение в физике твердого тела, химии, биологии и в других областях благодаря высокой чувствительности электронной плотности в области ядра к особенностям электронной структуры вещества. Важно понимать, что изомерный сдвиг дает информацию *о плотности заряда электронов атома на ядре*, а значит по величине изомерного сдвига можно судить об эффективном заряде ионов, характере химических связей атомов, исследовать фазовый состав твердых тел, изучать кинетику фазовых переходов и химических реакций и т.д.

2.1.2.4. Электрическое квадрупольное взаимодействие

Выше рассматривалось влияние электростатического взаимодействия ядра с окружающим его электронным зарядом на *положение* ядерных уровней. Важно понять, что этот эффект был получен в предположении, что ядро является сферическим, а плотность его заряда постоянна. Если эти условия не выполняются, то возникают другие эффекты, определяемые более высокими членами разложения электростатического взаимодействия по мультиполям. Эти члены приводят не к сдвигу ядерных уровней, а к их расщеплению. Вторым не исчезающим членом разложения по мультиполям электростатического взаимодействия ядра с окружающим его электронным зарядом является квадрупольный член. Этот член обусловлен взаимодействием квадрупольного момента ядра Q с неоднородным кристаллическим полем, неоднородность которого характеризуется так называемым градиентом электрического поля (ГЭП), который может создаваться как другими зарядами кристалла, так и собственной электронной оболочкой мессбауэровского атома. Квадрупольный момент ядра отражает отклонение формы ядра от сферически симметричной. Сплюсненное (плоское) ядро имеет отрицательный квадрупольный момент, в то время как вытянутое (сигарообразное) ядро — положительный [100,103].

Ядра, спин которых равен 0 или $\frac{1}{2}$, являются сферически симметричными, и их квадрупольный момент равен нулю. Таким образом, основное состояние Fe^{57} со спином $I = \frac{1}{2}$ не может иметь квадрупольного расщепления. Возбужденное состояние со спином $I = \frac{3}{2}$ расщепляется на два подуровня. В результате мессбауэровский спектр содержит две линии, расстояние между которыми определяется энергией квадрупольного взаимодействия.

Можно показать, что градиент электрического поля (ГЭП) убывает обратно пропорционально кубу расстояния $\sim r^{-3}$ от ядра. Следовательно, наиболее сильное влияние оказывают заряды (ионы), расположенные в непосредственной близости от ядра, а также частично заполненные оболочки собственного атома. ГЭП, обусловленный внешними зарядами, обычно меньше ГЭП, создаваемого

нескомпенсированными электронами собственной оболочки атома, содержащего мёссбауэровское ядро.

Основные источники ГЭП

На самом деле существуют два основных источника ГЭП:

- заряды окружающих ядро ионов («кристаллический или решеточный» вклад в ГЭП)
- несферическое распределение в пространстве валентных электронов атома или иона (валентный вклад в ГЭП).

Окружающие мёссбауэровский атом ионы вносят вклад в ГЭП только в том случае, если симметрия окружения ниже кубической, а валентные электроны самого мёссбауэровского атома или иона — если их распределение отлично от сферического (в частности, полностью или наполовину заполненные электронные оболочки не дают вклада в ГЭП). Если структура металла известна, а заряды ионов окружения принять точечными, то значение ГЭП в месте расположения мёссбауэровского ядра можно получить из прямых расчетов электростатического поля. Однако это не будет истинное значение ГЭП в месте расположения ядра. Дело в том, что неоднородное кристаллическое поле деформирует электронные оболочки мёссбауэровского атома (иона), что приводит к появлению дополнительного ГЭП от собственного атома, обычно усиливающего ГЭП, создаваемый внешними зарядами. Это явление называется антиэкранированием, оно может быть проанализировано количественно.

Валентный вклад в ГЭП в большинстве случаев превышает ГЭП от внешних зарядов, что обусловлено малыми расстояниями от валентных электронов до ядра по сравнению с расстояниями от ядра до ионов окружения. Эта часть градиента электрического поля также изменяется за счет экранирования или антиэкранирования внутренних оболочек мёссбауэровского атома.

Таким образом, *квадрупольное расщепление мёссбауэровских спектров дает информацию о градиенте электрического поля на ядре, создаваемого другими ионами решетки и собственной электронной оболочкой.* По его

величине можно сделать выводы о симметрии окружения мёссбауэровского атома и об электронном строении собственной оболочки.

2.1.2.5. Сверхтонкое магнитное расщепление

Ядра атомов (как свободных атомов и ионов, так и атомов в твердых телах) находятся под влиянием сильных электрических и магнитных полей, которые создаются окружающими ядро электронами. Благодаря малым размерам атомных систем, эти поля могут быть очень велики – значительно больше тех, которые могут быть созданы в лабораторных условиях. Взаимодействие ядер с этими полями и называется сверхтонким взаимодействием. Происхождение данного термина исторически связано с тем, что это взаимодействие ответственно за сверхтонкую структуру оптических спектров. Изучение сверхтонких взаимодействий имеет большое значение в ядерной физике, поскольку эти взаимодействия лежат в основе различных методов измерения электромагнитных моментов атомных ядер. Высокая чувствительность параметров сверхтонкого взаимодействия к виду электронных волновых функций определяет широкое применение сверхтонких взаимодействий также и в физике твердого тела.

Наиболее важными типами сверхтонкого взаимодействия являются электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействия. Первое из них есть взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля, второе – взаимодействие магнитного момента ядра с внутренним (сверхтонким) магнитным полем. Оба эти взаимодействия приводят к расщеплению ядерного уровня на подуровни, отличающиеся по величине магнитного квантового числа.

В экспериментах по эффекту Мёссбауэра наблюдаются γ -переходы между возбужденным и основным уровнями ядра, которые в магнитном поле H расщепляются на подуровни. Соответствующие значения энергии переходов описываются выражением:

$$E = -\frac{\mu H m_I}{I} = -g_I \mu_n H m_I \quad (23)$$

где $m_I = I, I-1, \dots, -I$ - магнитное квантовое число, определяющее проекцию спина ядра I на направление магнитного поля. В случае ядер Fe энергетический уровень основного состояния, имеющий спин $I = 1/2$, расщепляется на два подуровня, а возбужденный уровень, имеющий спин $3/2$, расщепляется на 4 подуровня (см. рисунок 21). В соответствии с правилами отбора ($\Delta m_I = 0, \pm 1$) имеется шесть магнитных дипольных γ -переходов между возбужденными и основными подуровнями ядра Fe^{57} . Интенсивности этих переходов представлены в таблице 4.

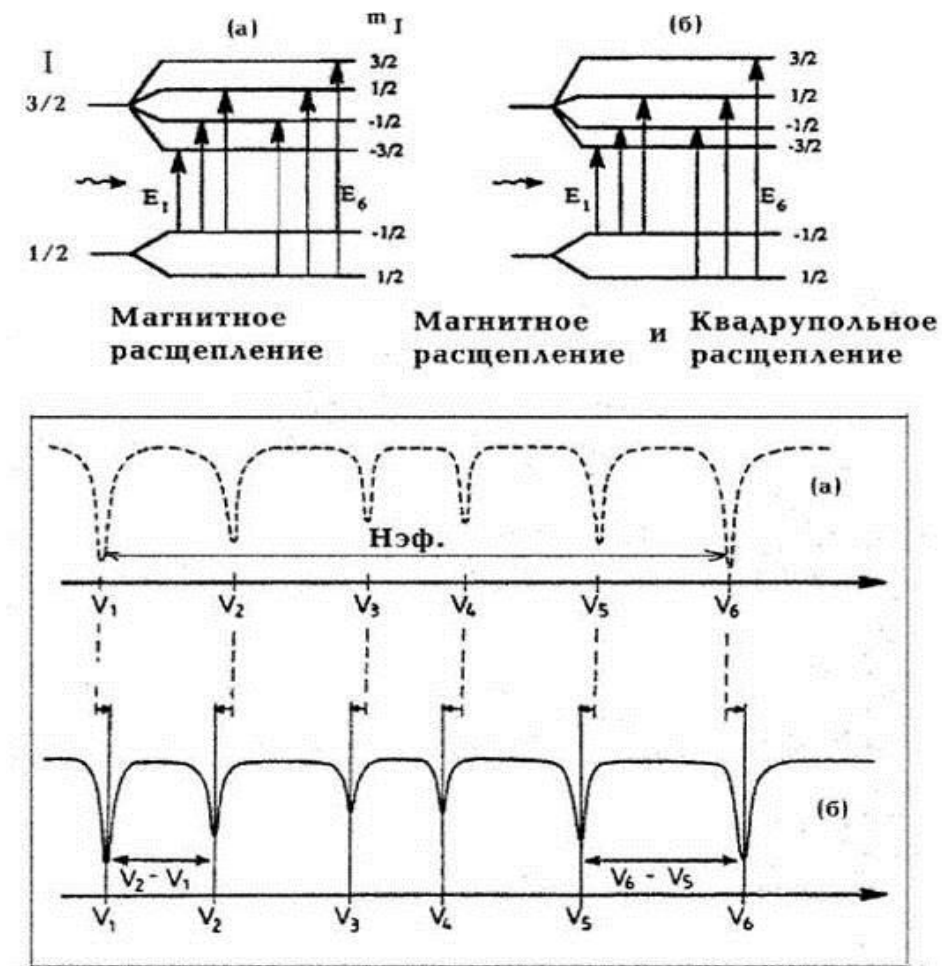


Рисунок 21. Схема возникновения магнитного расщепления (а) и комбинации магнитного и квадрупольного расщеплений (б) в мёссбауэровских спектрах.

Таблица 4. Интенсивности переходов для ядра Fe^{57} .

Переходы	Δm_I	Относительная интенсивность
$\pm 3/2 \pm 1/2$	± 1	$J_1 = J_6 = 3(1 + \cos^2 \theta)$
$\pm 1/2 \pm 1/2$	0	$J_2 = J_5 = 4\sin^2 \theta$
$\mp 1/2 \pm 1/2$	∓ 1	$J_3 = J_4 = 1 + \cos^2 \theta$

где θ - угол между направлением магнитного поля и направлением распространения γ -квантов.

Для неполяризованного ферромагнетика со случайной ориентацией намагниченности отдельных доменов интенсивности линий, приведенные в таблице 4, следует усреднить по всем возможным значениям угла θ . В результате такого усреднения интенсивности компонент мессбауэровского спектра (в порядке их расположения в таблице 4) будут находиться в отношении

$$J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 : J_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3.$$

Если ферромагнетик поляризован магнитным полем, направленным вдоль потока квантов, то $\theta = 0$ и из таблицы 4 находим соотношение интенсивностей 3:0:1. Наконец, если ферромагнетик намагничен перпендикулярно потоку квантов, то $\theta = 90^\circ$ и интенсивности компонент будут находиться в отношении 3:4:1. Можно заметить, что от угла θ зависит относительная интенсивность второй (и пятой) компоненты, тогда как отношение интенсивностей первой (шестой) и третьей (четвёртой) компонент остается постоянным.

2.1.3. Описание установки. Мёссбауэровский спектрометр

В основном аппаратура, используемая в работе, не отличается от аппаратуры спектроскопии γ -лучей. Принципиальная схема представлена на рисунке 22. Выбор источника излучения определяется условиями эксперимента, так как физические и химические свойства окружения ядра являются ключевыми факторами опыта. В большинстве случаев для исследования материалов, содержащих железо, используются источник ^{57}Co (период полураспада 270 дней)

Источник излучения помещается в вибратор – устройство, обеспечивающее очень большую точность и стабильность заданного закона движения. Как

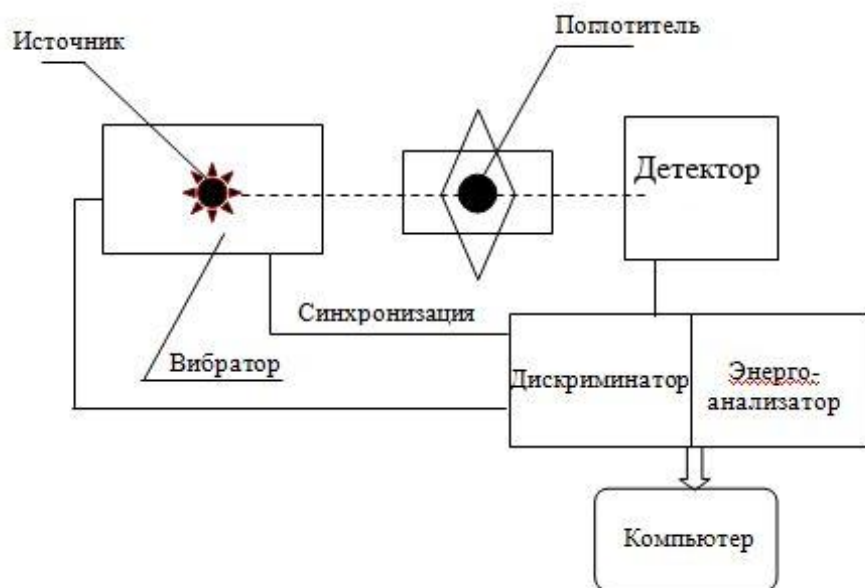


Рисунок 22. Принципиальная схема мёссбауэровского спектрометра.

правило, применяется равноускоренное движение, при котором скорость линейно меняется в зависимости от времени. При этом движение вибратора синхронизировано с временной разверткой многоканального анализатора, куда поступают импульсы, зарегистрированные детектором. В результате каждому каналу многоканальной памяти анализатора соответствует определенная скорость движения радиоактивного источника, а регистрируемый спектр представляет собой зависимость числа прошедших через поглотитель гамма-квантов от скорости движения источника, т.е. мессбауэровский спектр. Положительной скоростью принято считать движение, при котором происходит сближение источника и поглотителя. γ -кванты, прошедшие через образец попадают в детектор.

Интересующие нас энергии γ -квантов лежат в пределах до 150 кЭв. Для четкого определения такой сравнительно малой энергии, т.е. ее дискриминации, необходимо использовать пропорциональные и сцинтилляционные счетчики или полупроводниковые детекторы излучения. В связи с тем, что пропорциональные счетчики имеют предел регистрации энергии в 40 кЭв (но большую степень дискриминации, чем сцинтилляционные), в установке использовался сцинтилляционный счетчик. Они состоят из кристалла иодистого натрия,

активированного таллием (сцинтиллятор) и фотоумножителя, способны различать энергии от 5 кЭв, но имеют очень плохую разрешающую способность при низких энергиях, что затрудняет отделение рентгеновских лучей от исследуемых γ -лучей.

Сигнал с детектора передается дискриминатору и энергоанализатору, где и проходит дальнейшая его обработка. Принцип работы анализатора довольно прост. Поступившие импульсы (ток) в зависимости от своих параметров (частоты, амплитуды, фазы) записываются в определенные ячейки памяти — каналы. Применяемый в эксперименте анализатор позволяет использовать 512, 1024 и 2048 каналов. Каждому каналу соответствует определенная скорость источника. Благодаря этому, регистрируемый спектр представляет собой зависимость числа прошедших через поглотитель γ -квантов от скорости движения источника.



Рисунок 23. Спектрометр MS-1104Em с гелиевым безжидкостным криостатом замкнутого цикла (интервал температур 4.2-295 K).

Понятно, что необходима синхронизация импульсов, как с модулятора, так и с детектора, чтобы получить правильный энергетический спектр (зависимость энергии γ -квантов от скорости источника).

В данной работе исследования наночастиц сульфидов и оксидов железа осуществлялись на мессбауэровском спектрометре Ms-1104Em (рисунок 23), позволяющем получать мессбауэровские спектры как при комнатной температуре, так при низких температурах

вплоть до 4.2 К с использованием безжидкостного гелиевого криостата замкнутого цикла, специально разработанного для мессбауэровского спектрометра [104]. Источник $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ находился при комнатной температуре, изомерные сдвиги измерялись относительно металлического железа при комнатной температуре.

2.2. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Основные достоинства метода:

- Простота подготовки образцов для исследования. Окружающая атмосфера вносит незначительный вклад в спектры, поэтому не требуется вакуумирования или осушка контейнера для образцов. Стекло, вода и пластиковая упаковка имеют очень слабые рамановские спектры, что позволяет прямо в упаковке исследовать образцы без риска загрязнения или деградирования образцов.
- Спектроскопия комбинационного рассеяния – неразрушающий метод анализа.
- Большой объем получаемой информации. Применения компьютерных методов обработки позволяет качественно и количественно анализировать физические свойства исследуемых образцов. Из-за своей высокой чувствительности метод очень полезен при исследованиях фазовых переходов, как кристаллических так и магнитных, полиморфных превращений.
- Большой спектральный диапазон. Спектроскопия комбинационного рассеяния работает в широком диапазоне от УФ до ближней ИК области. Это позволяет выбрать наиболее удобную длину волны для данного образца для получения лучших результатов.

В основе спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) лежит эффект взаимодействия излучения с веществом, который заключается в изменении

частоты рассеянного излучения по сравнению с частотой возбуждающего излучения. Явление комбинационного рассеяния света было открыто в 1928 учеными Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом, а также, независимо от них, Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном. В своих работах Мандельштам и Ландсберг пришли к своему открытию в поисках смещения частоты рассеянного света под влиянием модуляции падающей на вещество (твердое тело) световой волны собственными частотами вещества. Раман исходил из поисков оптического аналога явлению Комптона. Однако работы Ч.В. Рамана и К.С. Кришнана были опубликованы ранее в европейском журнале, поэтому в настоящее время в иностранной литературе за методом закрепилось название Raman Spectroscopy. Следует отметить, что термин «Комбинационное рассеяние света» (КРС), предложенный Мандельштамом и Ландсбергом, имеет самостоятельное значение и также широко используется в научной литературе. В 1930 году Раману была присуждена Нобелевская премия по физике «за работы по рассеянию света и за открытие эффекта, названного в его честь». Подробности истории открытия явления можно найти в монографии М.М. Сущинского [105].

2.2.1. Основные физические принципы метода КРС

Классическая теория КРС строится на следующих основных принципах: 1. Рассеяние света возникает вследствие вынужденных колебаний дипольного момента молекулы, индуцируемого полем падающей световой волны. 2. Свет в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра рассеивается в основном электронной оболочкой молекулы; ядра атомов, образующие «скелет» молекулы, смещаются незначительно. 3. КРС возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с движением ее ядер, а именно: взаимное расположение ядер определяет то внутреннее поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля световой волны зависит от конфигурации ядер в данный момент. При колебаниях ядер около положения равновесия (и других видах периодического движения, например при вращении молекулы) способность

электронного облака деформироваться изменяется с частотой колебаний ядер. В свою очередь при деформации электронного облака могут возникнуть колебания скелета молекулы. Таким образом, имеет место сложное взаимодействие атомных остовов и электронов.

Под действием внешнего электромагнитного поля в веществе индуцируются дипольные моменты, связанные с искажением электронного облака атомов. При этом можно использовать разложение в ряд по напряженности внешнего электрического поля E :

$$p = \beta_1 \epsilon_0 E + \beta_2 \epsilon_0 E^2 + \beta_3 \epsilon_0 E^3 + \dots, \quad (24)$$

где p — индуцированный дипольный момент атома; ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость среды; $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ — соответствующие линейная и нелинейные восприимчивости.

Восприимчивости $\beta_i = \beta_1, \beta_2, \beta_3$ и т.д., в свою очередь, зависят от расположения ядер. Поэтому можно использовать их разложение в ряд по нормальным координатам η колебаний ядер:

$$\beta_i = \beta_i^{(0)} + \left(\frac{d\beta_i}{d\eta} \right)^{(0)} \eta + \left(\frac{d^2\beta_i}{d\eta^2} \right)^{(0)} \eta^2 + \dots \quad (25)$$

Напряженность электрического поля представим в комплексном виде:

$$E = E_0 e^{-i\omega_0 t}, \quad (26)$$

где ω_0 — частота исходного электромагнитного излучения. Колебания ядер должны происходить по гармоническому закону. Соответственно можно полагать, что $\eta = \eta_0 \cos \Omega_j t = (1/2) \eta_0 (e^{-i\Omega_j t} + e^{i\Omega_j t})$, где Ω_j — соответствующие частоты нормальных колебаний молекул или кристаллической решетки. Соответственно для индуцированного дипольного момента имеем

$$\begin{aligned}
p = & \beta_1^{(0)} \varepsilon_0 E_0 e^{-i\omega_0 t} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\beta_1}{d\eta} \right)^{(0)} \varepsilon_0 E_0 \eta_0 \left[e^{-i(\omega_0 - \Omega_j)t} + e^{-i(\omega_0 + \Omega_j)t} \right] + \\
& + \beta_2^{(0)} \varepsilon_0 E_0^2 e^{-i2\omega_0 t} + \frac{1}{2} \left(\frac{d\beta_2}{d\eta} \right)^{(0)} \varepsilon_0 E_0^2 \eta_0 \left[e^{-i(2\omega_0 - \Omega_j)t} + e^{-i(2\omega_0 + \Omega_j)t} \right]
\end{aligned} \tag{27}$$

В соотношении (27) учтены лишь низшие коэффициенты разложения по внешнему полю E и нормальной координате η . Осциллирующий дипольный момент в соответствии с общей теорией излучения приводит к возникновению излучения, частота которого равна частоте осцилляции этого дипольного момента. Первое слагаемое соответствует рассеянию света без изменения частоты (упругое, или рэлеевское, рассеяние). Второе слагаемое обусловлено комбинационным рассеянием, происходящим за счет модуляции внешнего поля оптическими колебаниями с частотами Ω_j . Третье слагаемое обусловлено рассеянием света, сопровождающимся удвоением частоты ($2\omega_0$) и называемым гиперрэлеевским рассеянием света. Четвертое слагаемое обусловлено рассеянием на частотах $\omega = 2\omega_0 \pm \Omega_j$ (гиперрамановское или гиперкомбинационное, рассеяние света).

Классическая теория достаточно хорошо описывает теорию комбинационного рассеяния света. Квантовое описание этого явления наиболее понятно можно описать, используя схему энергетических уровней на рисунке 24. При комнатной температуре система частиц (или просто молекула) находится в основном колебательном состоянии m с наименьшим значением полной энергии. При взаимодействии света с такой молекулой поглощается фотон, и молекула переходит в возбужденное состояние. Данное состояние связано только со взаимодействием световых волн с веществом и приводит к поляризации электронных оболочек атомов частиц. Оно определяется длиной волны падающего лазерного излучения и является виртуальным. Далее происходит либо испускание фотона с той же частотой ω_0 , что и падающее излучение, либо с частотами, смещенными на $\Delta\omega_0$, при этом молекула уже переводится на более высокоэнергетическое состояние n .

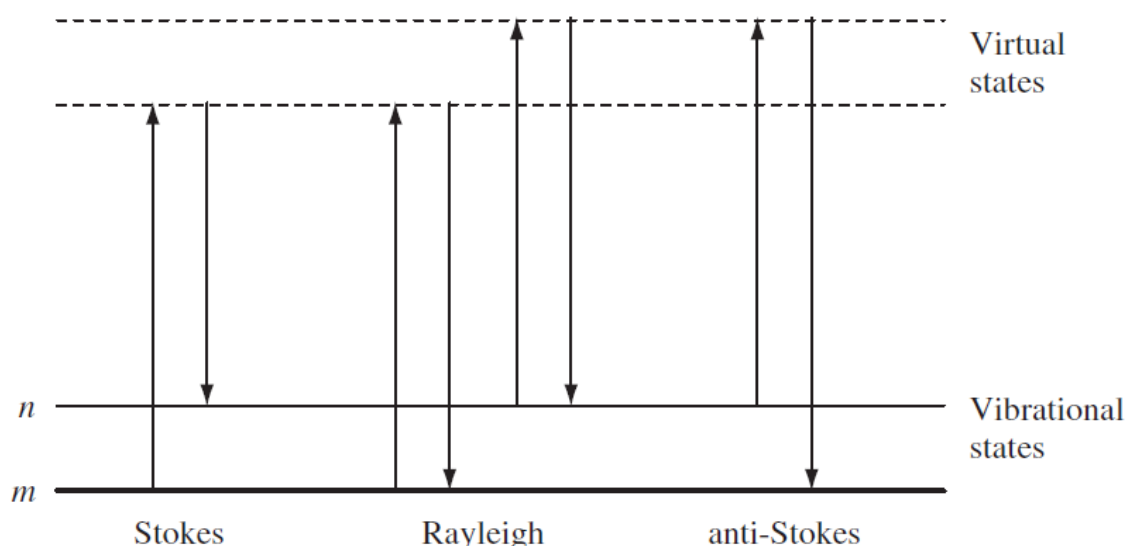


Рисунок 24. Схема энергетических уровней.

Первый процесс наиболее вероятен (рэлеевское рассеяние), второй – комбинационное рассеяние. Вероятность комбинационного рассеяния крайне мала, лишь один фотон на 10^6 - 10^8 испытывает этот процесс. Переходы $m \rightarrow n$ с увеличением длины волны излучения соответствуют Стоксовому рассеянию, а $n \rightarrow m$ - Анти-Стоксовому рассеянию (уменьшение длины волны).

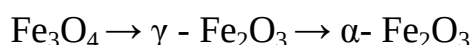
Строгое теоретическое обоснование явления комбинационного рассеяния света в рамках квантовой механики сводится к решению уравнению Шредингера системы частиц, в котором гамильтониан системы складывается из гамильтониана молекулы H_M , гамильтониана электромагнитного поля H_s и гамильтониана их взаимодействия $H_{\text{вз}}$. (гамильтонианы предполагаются эрмитовыми, их собственные значения действительны).

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (28)$$

Решение данного уравнения, вероятности соответствующих переходов и следствия решения наиболее подробно представлены в книге Сущинского [105].

2.2.2. Особенности получения спектров КРС наноразмерных соединений

Исследование наноразмерных структур с помощью КРС имеет свою специфику, которая в основном связана с особенностями свойств изучаемого соединения. При исследовании наночастиц сульфидов и оксидов железа необходимо учитывать возможный перегрев образца вследствие облучения лазером. Перегрев может приводить к фазовым превращениям в образце и неправильной интерпретации спектров. Например, для оксида железа имеется следующая цепочка переходов под действием температуры:



В случае сульфидов железа FeS ввиду сложной фазовой диаграммы возможны несколько превращений. А при температурах выше 600 К в воздушной атмосфере становится благоприятным образование оксидов: маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), либо сразу гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таким образом, для получения спектров КРС важно учитывать мощность лазерного излучения, время набора спектра и фокусировку света. Мощность излучения обычно не превышает 1.5 мВт, время измерений от нескольких секунд до десятков минут. В нашей работе подбиралась оптимальная мощность лазерного излучения для заданной длины волны исходя из наличия видимых повреждений образца и качественных изменений в спектре. При этом время измерений составляло до 10 минут. Фокусировка производилась на специальной оптической схеме.

2.2.3. Схема экспериментальной установки

Обычно Рамановский спектрометр состоит из четырех главных компонентов:

1. Источник возбуждения (лазерный свет УФ, видимого или ближнего ИК диапазона).
2. Оптическая система (система линз, зеркал, апертура, объектив).

3. Узкополосный оптический фильтр.

4. Детектор (CCD, PMT (ФЭУ) или фотодиодная матрица).

Однако, для исследования ультрадисперсных образцов в оптическую систему был добавлен объектив, видео камера и микрометрический столик для юстировки, регулирующий положение образца по трем осям в пространстве. Все эти компоненты необходимы для точной фокусировки лазерного света на образце и получения рамановского сигнала. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 25. Она состоит из: 1- лазер, 2 – зеркала, 3 – интерференционный световой фильтр, 4 – объектив с 20X увеличением, 5 – образец, 6 – микрометрический стол с держателем образца, 7 – ирисовая диафрагма, 8 – подвижное зеркало, 9 – видео камера, 10 – узкополосный фильтр, 11 – фокусирующая линза, 12 – монохроматор, 13 – CCD охлаждаемое жидким азотом.

В данной работе использовался лазерный свет с длиной волны 473 нм и 647.1 нм. Свет с помощью оптической системы и интерференционного светового фильтра собирается на образце. Затем рассеянный свет частично отсекается диафрагмой и с помощью подвижного зеркала попадает либо в видео камеру для ручной фокусировки на образце, либо в щель монохроматора. Для наблюдения рамановского сигнала очень важно ослабить линию связанную с упругим (рэлеевским) рассеянием света на образце. Поэтому применяются специальные узкополосные фильтры, которые расположены перед входной щелью монохроматора. После монохроматора свет падает на детектор CCD охлаждаемый жидким азотом. Охлаждение позволяет существенно повысить оптическую чувствительность детектора.

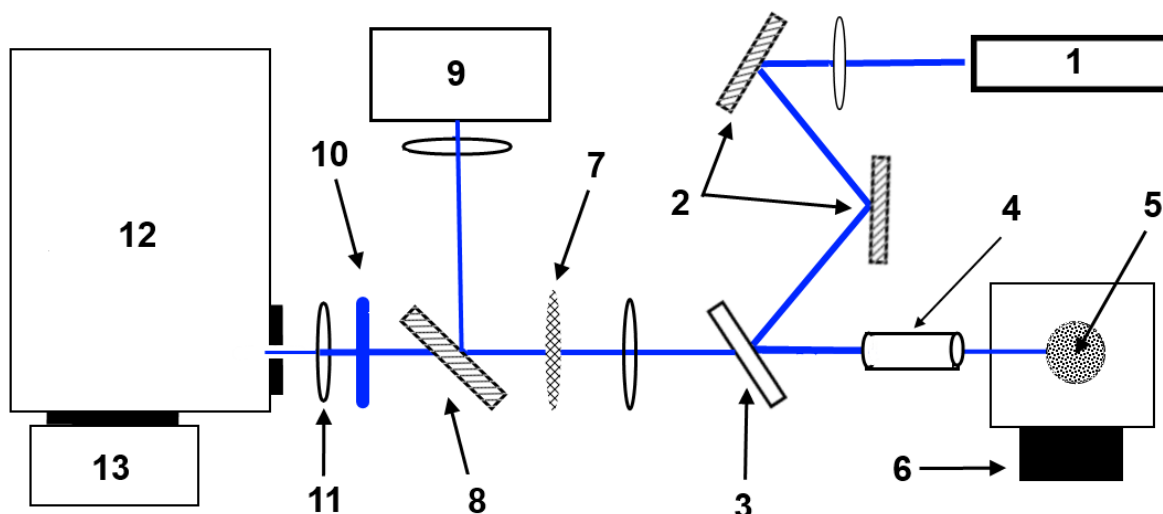


Рисунок 25. Схема рамановской экспериментальной установки.

2.3. Магнитооптический дихроизм

Спектры магнитного кругового дихроизма были измерены (в Институте физики СО РАН, Красноярск) с использованием модуляции поляризации света при помощи пьезоэлектрического модулятора [106]. Модулятор состоит из пьезоэлектрического керамического элемента, приклеенного на пластину из кварцевого стекла. Модулятор является частью автогенератора и совершает колебания на резонансной частоте около 25 kHz. Световой пучок от лампы, проходя через поляризатор, а затем модулятор, становится поляризованным по кругу. При этом поляризация света меняется от правосторонней к левосторонней с резонансной частотой модулятора. Интенсивность поляризованного света прошедшего через образец расположенный между магнитными полюсами модулируется вследствие кругового дихроизма образца. Спектры МКД были измерены с относительной точностью 10^{-4} . Эта точность определяется как разница сигналов фотоумножителя (пропорциональных изменению интенсивности света) полученных в магнитном поле направленном вдоль и поперек направлению распространения света. Измерения были проведены в диапазоне 300-1000 нм при температурах 100-295K в магнитных полях до 0.55 Т.

ГЛАВА 3. НАНОЧАСТИЦЫ Fe_3X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$). СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ СУЛЬФИДА И ОКСИДА ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

3.1. Особенности структуры и свойств соединений Fe_3S_4 и Fe_3O_4

Грейгит Fe_3S_4 является аналогом широко распространенного и изученного оксида железа Fe_3O_4 (магнетита). Оба соединения имеют кристаллическую структуру типа шпинели. В структуре обращенной шпинели стехиометрического грейгита Fe_3S_4 элементарная ячейка содержит 32 атома серы и 24 атома железа. Существует две подрешетки атомов железа, в одной из которых ионы Fe^{3+} расположены тетраэдрических узлах (А), а в другой ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} занимают октаэдрические узлы (В). Отметим, что параметр решетки a для Fe_3S_4 (9.8718-9.8734)Å [107] заметно больше, чем у магнетита Fe_3O_4 8.3941(7)Å [108]. Несмотря на сходства кристаллической структуры Fe_3S_4 и Fe_3O_4 , магнитные свойства этих соединений во многом различны [107]. Намагниченность насыщения при комнатной температуре массивного грейгита составляет 3.13 μB на одну формульную единицу, в то время как для магнетита эта величина значительно выше 4.0 μB . Энергия обменного взаимодействия между ионами железа в (А) и (В) подрешетках в грейгите оценивается ~ 1.03 мЭв [107], что также ниже, чем соответствующее значение в магнетите (2.88 мЭв) [109]. Переход Вервея, который наблюдается в массивных образцах магнетита, отсутствует в образцах грейгита. Природа таких различий в магнитных свойствах грейгита и магнетита до настоящего времени во многом остается неясной.

При переходе к наноразмерным образцам можно ожидать появление новых уникальных свойств у этих соединений при переходе к наноразмерным образцам. При этом новые особенности могут быть связаны как с отдельными наночастицами, так и с поведением нанокомпозитов, состоящих из ансамбля наночастиц. Усиленное влияние поверхности на свойства наноразмерных магнитных структур часто встречается и в тонких пленках [110], и в образцах наночастиц в немагнитной матрице [64]. Подобные свойства наноструктур

халькогенидов привлекают вниманию исследователей благодаря перспективе их фундаментального и практического применения.

Мы ожидаем, что комплексное изучение свойств наночастиц различного размера и условий приготовления образцов даст новые фундаментальные сведения об их свойствах и стимул к поиску новых применений. В настоящей работе Fe_3S_4 наночастицы были синтезированы при нагревании ацетата железа и тиомочевины в диэтиленгликоле. Данные рентгеновской дифракции, мёссбауэровской спектроскопии, магнитных и магнитооптических измерений показывают, что структурные, магнитные и электронные свойства наночастиц сильно зависят от размера и условий приготовления образцов [111].

3.2. Синтез наночастиц

Образцы наночастиц Fe_3S_4 были приготовлены в Институте нанотехнологий Тайваньского Южного университета (Тайнань) методом термического разложения в многоатомных спиртах. Первоначально данный метод был разработан для синтеза нанокристаллических порошков Pd и других элементов (постпереходных металлов). В этом процессе используются высокотемпературные полиспирты (например глицерин, диэтиленгликоль, этиленгликоль, тетраэтиленгликоль), которые при нагревании действуют как слабые восстановители. Для синтеза наночастиц Fe_3S_4 температура реакции должна превышать 170 °C, так как исходные компоненты смеси (ацетат железа II $\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$ и тиомочевина NH_2CSNH_2) имеют температуру плавления около 180°C. Диэтиленгликоль, обладающий высокой температурой кипения (240 °C) был выбран в качестве растворителя. Порошок поливинилпирролидона (PVP) применялся для формирования покрытия наночастиц. Исходные компоненты 0.7 г $\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$, 5.0 г PVP (со средним MW=58000), 0.62-1.53 г. NH_2CSNH_2 , и 50 мл диэтиленгликоля смешивались в трехгорлой колбе, оборудованной входным отверстием для газа (аргона) и магнитной мешалкой. Затем смесь нагревали, равномерно помешивая, до температуры между 180 и 220 °C. Потом в течение 2 -

5 часов происходит дефлегмация, то есть частичная конденсация компонентов. После охлаждения до комнатной температуры формируется черная коллоидная смесь содержащая нанокристаллы Fe_3S_4 покрытые PVP. Нанокристаллы можно отделить от суспензии с помощью магнитного поля. Чтобы удалить излишки полиспирта и завершить процесс, нанопорошок был промыт несколько раз в этаноле с помощью магнитной декантации. В основном размеры кристаллитов можно контролировать с помощью относительной концентрации исходных компонент железа и серы, времени реакции и температуры. Мы обнаружили, что более эффективно влияет на размер именно молярное соотношение Fe/S в исходных составах, нежели чем температура и время реакции. Детали синтеза представлены в таблице 5.

Таблица 5.Схема синтеза наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 .

Образец	Fe/S (mol. ratio)	Схема реакции	Кристал- лическая структура	D , nm	A , % (± 2)
FS-S1	1/2	$\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2 + \text{thiourea} + \text{DEG}$ + PVP $\rightarrow 200^\circ\text{C}$; 2.5 hrs	spinel	9	12
FS-S2	1/2.5	$\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2 + \text{thiourea} + \text{DEG}$ + PVP $\rightarrow 200^\circ\text{C}$; 2.5 hrs	spinel	14	38
FS-S3	1/3	$\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2 + \text{thiourea} + \text{DEG}$ + PVP $\rightarrow 200^\circ\text{C}$; 2.5 hrs	spinel	16	37
FS-S4	1/3	$\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2 + \text{thiourea} + \text{DEG}$ + PVP $\rightarrow 220^\circ\text{C}$; 4.5 hrs	spinel	18	64
FS-S5	1/5	$\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2 + \text{thiourea} + \text{DEG}$ + PVP $\rightarrow 180^\circ\text{C}$; 4.5 hrs	spinel	20	52

Fe/S - молярное отношение $\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$ к тиомочевине. D - средний размер наночастиц. A - количество стехиометрической фазы грейгита Fe_3S_4 (по отношению к общему количеству атомов Fe) полученное из данных мёссбауэровских спектров.

3.3. Рентгеновская дифракция и электронная микроскопия

Фазовый состав изучался с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции. На рисунке 26 приведены дифрактограммы наночастиц сульфида железа Fe_3S_4 и для сравнения - оксида Fe_3O_4 . Все рефлексы можно индифицировать

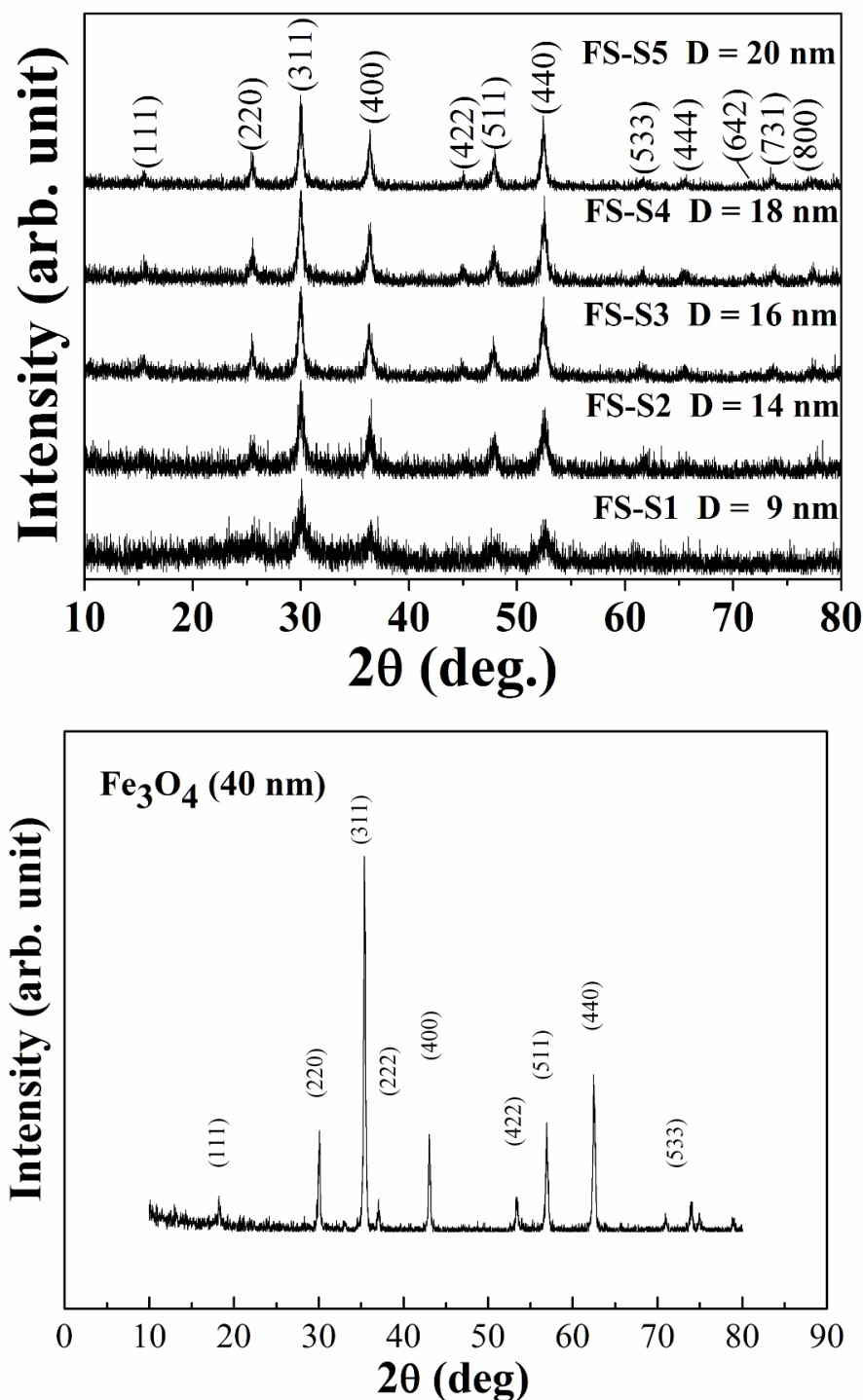


Рисунок 26. Рентгенограмма наночастиц Fe_3S_4 (сверху) и Fe_3O_4 (снизу). Обозначения FS-S1 – FS-S5 соответствуют образцам с различными условиями синтеза, указанным в Таблице 5. D – усредненные размеры наночастиц, полученные по соотношению Шеррера. на основе кубической фазы со структурой типа шпинели (пр.гр. $Fd\bar{3}m$). С

помощью формулы Шерера по ширине рефлексов оценивались размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, соответствующие средним размерам кристаллитов (наночастиц)

$$d = \frac{0.9\lambda}{b \cos(\theta)} \quad (29)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, b — ширина рефлекса в градусах на половине высоты после коррекции на инструментальное уширение, 2θ — угол дифракции. Значения средних размеров наночастиц Fe_3S_4 меняются от 9 нм до 20 нм (рисунок 26).

Форма и размеры наночастиц были также изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Видно, что частицы имеют форму дисков (рисунок 27).

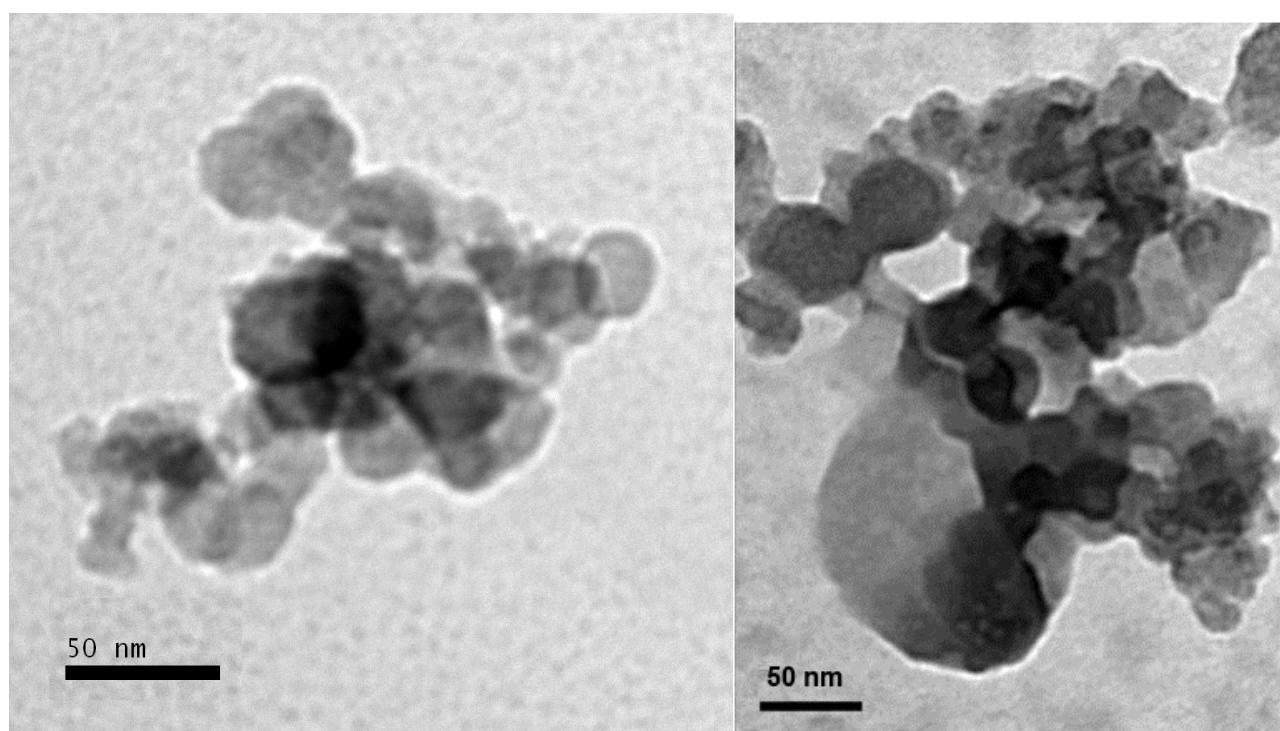


Рисунок 27. ПЭМ изображение наночастиц Fe_3S_4 . Ускоряющее напряжение 200 кВ.

3.4. Магнитные свойства

Магнитные измерения наночастиц Fe_3S_4 были проведены в диапазоне температуры 78 – 300 К с использованием вибрационного магнетометра (VSM) магнетометра во внешнем магнитном поле от -11 до 11 кЭ. Кривые намагниченности, полученные для образцов наночастиц Fe_3S_4 и Fe_3O_4 при

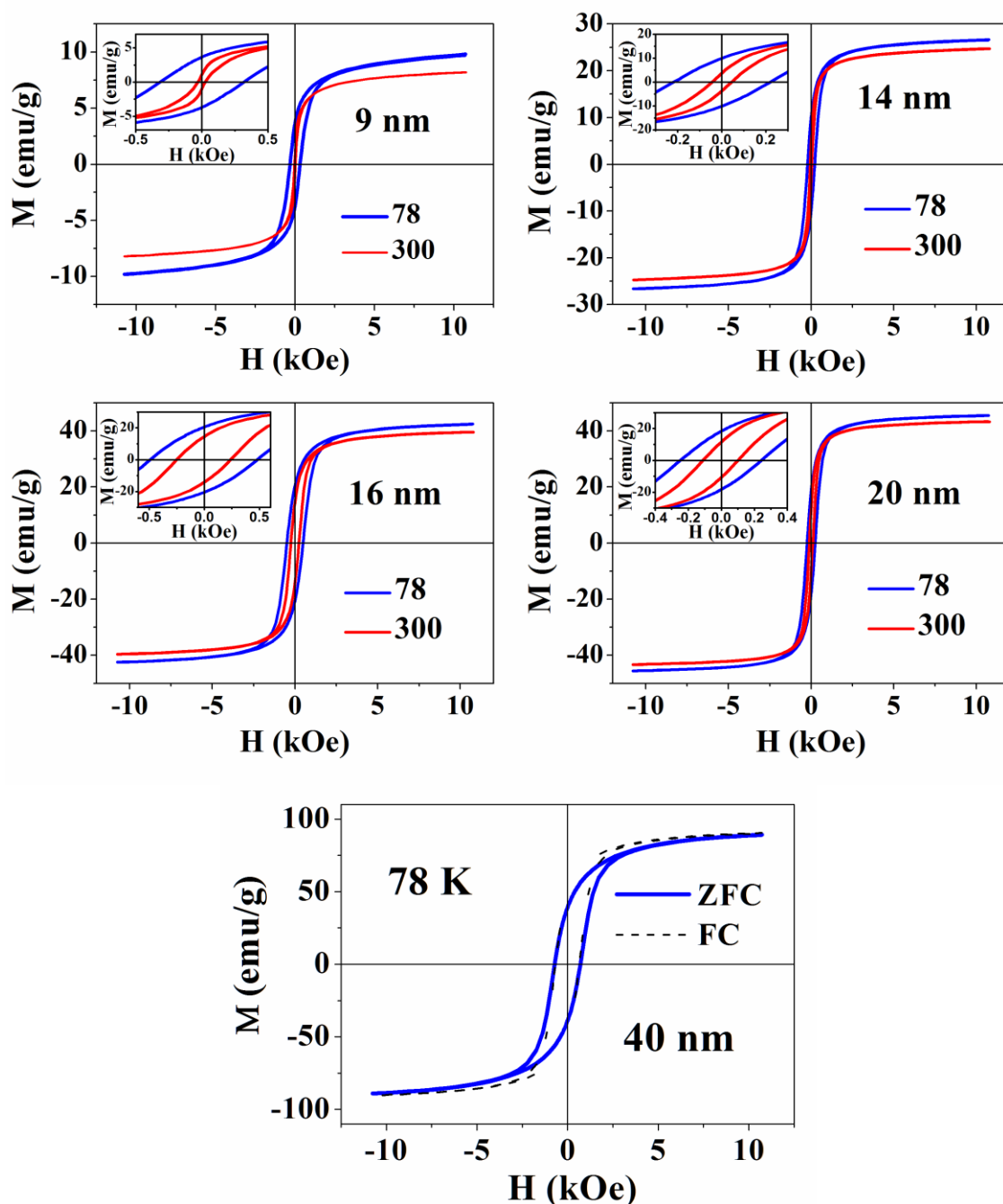


Рисунок 28. Зависимость намагниченности наночастиц от внешнего магнитного поля. (а) – (д) наночастицы Fe_3S_4 , (е) - наночастицы Fe_3O_4 в поле 0.1 кЭ.

температурах между 78 и 300 К, имеют вид характерный для ферромагнетиков (или ферримагнетиков). Установлено, что при относительно слабом внешнем

поле H_{ext} намагниченность наночастиц Fe_3S_4 резко возрастает и достигает насыщения при 10 кЭ. Резкий рост намагниченности слабым полем указывает на то, что этот материал является магнитно-мягким. На вставках на рисунке 28 показаны в увеличенном масштабе петли гистерезиса для наночастиц разного размера. Зависимость коэрцитивной силы, остаточной намагниченности, намагниченности насыщения M_s от температуры и размера частиц представлены на рисунке 29. Обнаружено, что при комнатной температуре значение M_s (экстраполированное к $H_{ext} = 0$) для наночастиц Fe_3S_4 размером 20 нм наибольшее ($M_s \approx 44$ эму/г), а для наночастиц размером 9 нм оно наименьшее ($M_s \approx 9$ эму/г).

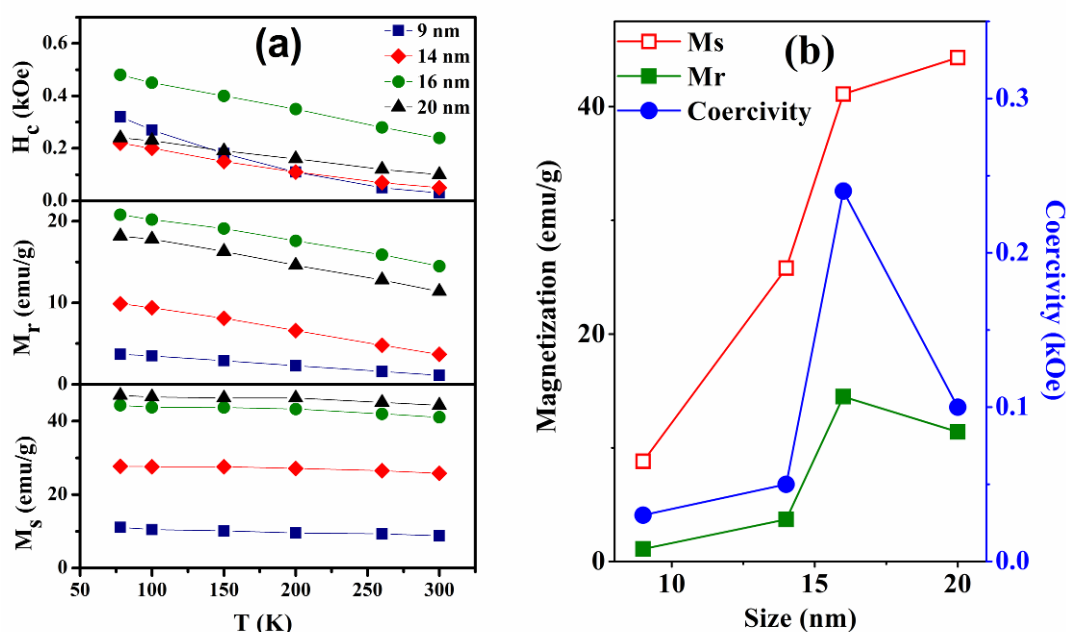


Рисунок 29. Зависимость намагниченности насыщения M_s , остаточной намагниченности M_r , коэрцитивной силы H_c от температуры (a) и от размера частиц Fe_3S_4 (b).

Полученные значения меньше по сравнению с намагниченностью насыщения для чистого синтезированного грейгита (средний размер кристаллов 14 мкм) [107], но для образца FS-S5 (20 нм) величина M_s близка к гидротермально синтезированному грейгиту с $M_s \approx 40$ эму/г [110]. Было установлено (рисунок 28), что при 78 К намагниченность насыщения наночастиц магнетита Fe_3O_4 в 2,5 раза больше, коэрцитивная сила равна 0.7 кЭ, что также выше чем у грейгита.

При экстраполировании к 0К намагниченность насыщения образца FS-S5 (20 нм) составляет примерно $M_s \approx 48$ emu/g, что соответствует $\approx 2.7 \mu_B$ на формульную единицу Fe_3S_4 . Принимая во внимание наши данные по мёссбауэровской спектроскопии (которые показывают, что 30% атомов Fe в этом образце парамагнитны при 90К) значение магнитного момента оценивается равным около $3.5 \mu_B$ на формульную единицу Fe_3S_4 . Это значение выше, чем значение для массивного грейгита ($\approx 3.0 \mu_B$) найденное методом нейтронской дифракции [112] и ниже чем у наночастиц магнетита ($\approx 4.0 \mu_B$).

С ростом температуры от 78 до 300 К, значения остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c постепенно уменьшаются для всех образцов, в то время как намагниченность насыщения M_s практически не меняется (рисунок 29a). При 78К значение M_s сильно растет с ростом размера наночастиц (рисунок 29b). Остаточная намагниченность слабо возрастает, а коэрцитивная сила меняется нелинейным образом.

На рисунке 30 показаны зависимости намагниченности от температуры при охлаждении в поле (FC) и без поля (ZFC). Кривые ZFC и FC были измерены в слабом поле $H_{ext} = 0.5$ кЭ. Обнаружено, что с уменьшением температуры они разделяются при $T_{int} \approx (250 - 300)$ К, что говорит о появлении магнитных взаимодействий между наночастицами. В поле 11 кЭ эти аномалии не наблюдались вплоть до 78К. Кривые ZFC для образца FS-S1 (9 нм) и FS-S2 (14 нм), измеренные в поле 0.5 кЭ, имеют максимум при $T_B \approx 230$ К и 250 К соответственно. Такое поведение типично для суперпарамагнитных систем, в которых магнитные моменты испытывают эффект блокирования (замораживания) спинов. Выше температуры блокирования T_B частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии, в то время как ниже этой температуры тепловые флуктуации магнитных моментов блокируются ввиду наличия магнитной анизотропии. Установлено, что для наночастиц больших размеров значение T_B выше комнатной температуры. Как будет показано ниже, мёссбауэровские

спектры обнаруживают наличие суперпарамагнитных частиц малого размера, которые остаются парамагнитными при 90 К.

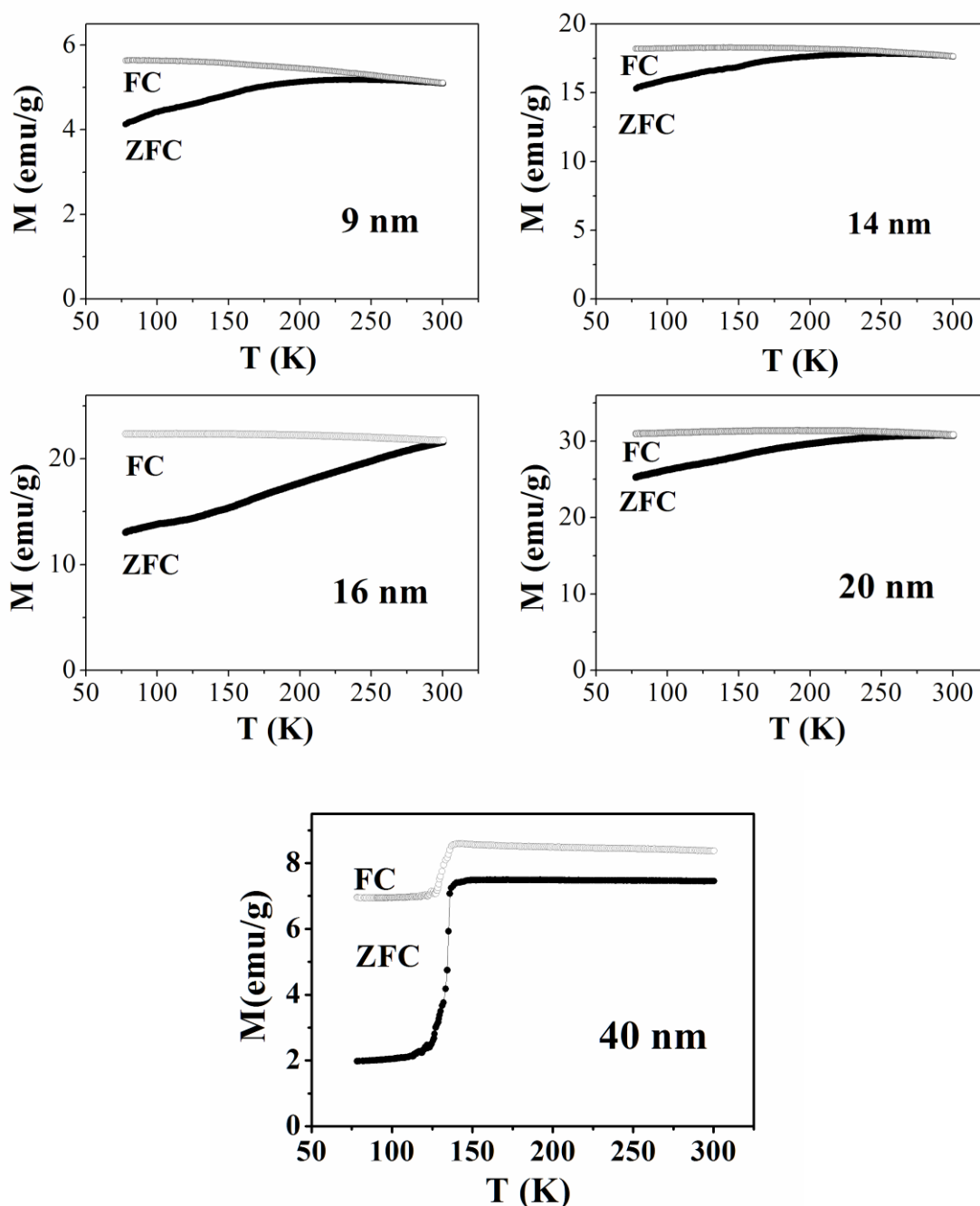


Рисунок 30. Зависимость намагниченности наночастиц от температуры. (а) – (d) наночастицы Fe_3S_4 в поле 0.5 кЭ (е) - наночастицы Fe_3O_4 в поле 0.1 кЭ .

Однако, характер кривых (FC) и (ZFC) для наночастиц магнетита совсем иной. Во всем диапазоне температур кривые (FC) и (ZFC) нигде не пересекаются. Это говорит, о сильном магнитном взаимодействии между частицами и отсутствии суперпарамагнетизма вплоть до 300 K . В дальнейшем это также

подтвердится и методом мёссбауэровской спектроскопии. С понижением температуры до 140 К значение намагниченности плавно растет, а около 136 К наблюдается резкий, ступенчатый спад намагниченности. Он вызван структурным переходом от кубической симметрии к моноклинной (переход Вервея). Этот переход приводит к изменению магнитных и электронных свойств магнетита. В массивном материале переход Вервея происходит при 125 К [113]. Уменьшение размера наночастиц, а также нестехиометрия образца может сдвигать температуру этого перехода.

Таким образом, можно заключить, что в отличие от магнетита в грейгите не происходит перехода Вервея в диапазоне температур 50 – 300К. По своим магнитным характеристикам – намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, коэрцитивная сила – наночастицы грейгита сильно уступают магнетиту. Однако с уменьшением размера (от 10 нм и меньше) наночастицы грейгита также склонны к суперпарамагнитному состоянию при комнатной температуре как и наночастицы магнетита.

3.5. Электронные и магнитные свойства по данным мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровская спектроскопия применялась для уточнения фазового состава, изучения структурных, магнитных и электронных свойств наночастиц. На рисунке 31 представлены полученные мёссбауэровские спектры для всех образцов при 90 К и при 295 К.

Все спектры демонстрируют наличие сверхтонкого магнитного расщепления, как при азотной, так и при комнатной температуре, а также в спектрах присутствует центральная компонента, типичная для ионов железа в парамагнитном состоянии. Линии спектра достаточно уширены из-за перекрытия нескольких компонент, отвечающих различным неэквивалентным состояниям ионов железа. Центральный дублет наиболее преобладает в спектрах образца с

большим содержанием малых частиц (9 нм). С увеличением размеров частиц, вклад данной компоненты в общую площадь спектра уменьшается.

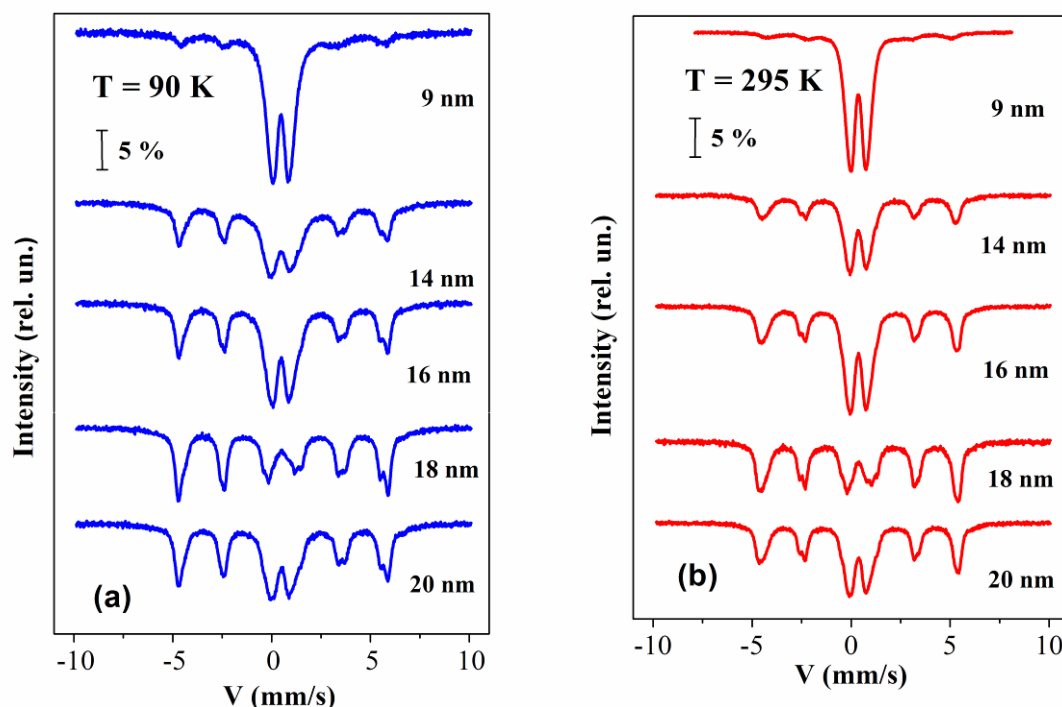


Рисунок 31. Мессбауэровские спектры наночастиц Fe_3S_4 разного размера при 90 К (слева) и при 295К (справа).

Спектр 9-нм образца при 295 К представлен на рисунке 32а. Наиболее интенсивный центральный дублет состоит из двух компонент с практически одинаковым изомерным сдвигом $\delta = 0.37$ мм/с, но различными значениями квадрупольного расщепления $\varepsilon = 0.64$ и 1.08 мм/с (таблица 6). Подобная компонента с $\varepsilon = 0.64$ мм/с была найдена в работах [114,115] и, по видимому, она типична для малых частиц грейгита с большим распределением по размеру. При 295 К площадь центрального дублета в 9-нм образце составляет около 86% и слабо уменьшается до 78% при 90К. Наблюдаемое значение изомерного сдвига показывает, что преобладающая часть ионов железа находится в высокоспиновом трехвалентном состоянии. Однако это не согласуется со стехиометрией соединения Fe_3S_4 . Принимая во внимание данные рентгеновской дифракции, показывающие наличие кристаллической структуры типа шпинели во всех

образцах, мы предполагаем наличие катионных вакансий в малых частицах нестехиометрического грейгита.

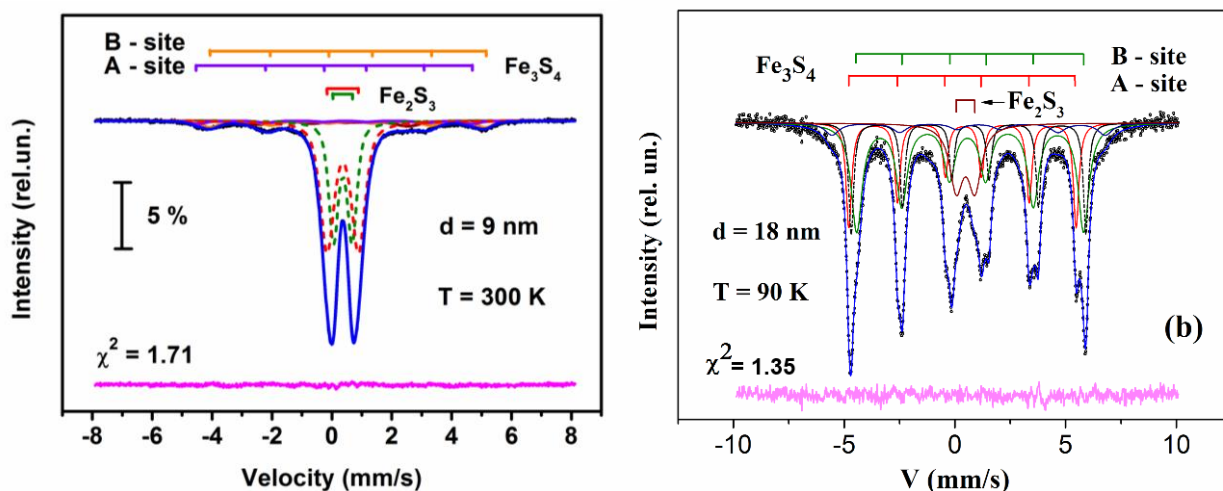


Рисунок 32. Мёссбауэровские спектры образцов грейгита FS-S1 (слева) и FS-S4 (справа).

Таблица 6. Параметры мёссбауэровских спектров образца грейгита FS-S1

Компонента	δ , mm/s (± 0.01)	ε , mm/s (± 0.01)	H_{hf} , T (± 0.2)	S % (± 2)	Γ , mm/s (± 0.02)
300 K					
Fe^{3+} в А - узлах $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.37	0.62	-	34	0.40
Fe^{3+} в В - узлах $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.37	1.05	-	55	0.55
Fe^{3+} в А - узлах Fe_3S_4	0.27	-0.35	28.5	4	0.58
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В - узлах Fe_3S_4	0.56	-0.09	28.4	7	0.65
90 K					
Fe^{3+} в А - узлах $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.47	0.65	-	31	0.42
Fe^{3+} в В - узлах $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.47	1.12	-	50	0.62
Fe^{3+} в А - узлах Fe_3S_4	0.39	-0.08	31.3	7	0.60
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В - узлах Fe_3S_4	0.66	-0.09	31.9	12	0.78

Наиболее вероятно, что в частицах меньше либо порядка 9 нм все ионы железа окислились до трехвалентного состояния, и образовалось соединение Fe_2S_3 со структурой типа шпинели, но содержащее вакансии (аналогично структуре оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). При этом вакансии ($\square$) располагаются в октаэдрических узлах решетки, и структурную формулу соединения можно записать в виде $(\text{Fe})[\text{Fe}_{5/6}\square_{1/6}]_2\text{S}_4=\text{Fe}_2\text{S}_3$. Трехвалентное железо находится как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружении.

В пользу этого предположения говорит также соотношение интенсивностей мессбауэровских компонент соответствующих (А) и [В] узлам решетки (таблица 6). В стехиометрическом грейгите соотношение данных компонент должно быть близко к 1:2, в то время как в случае $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$ (будем называть эту фазу по аналогии с $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) оно 1:1,67. Наблюдаемое соотношение площадей А/В компонент около 1,62 (таблица 6) очень близко к ожидаемому значению.

Согласно рентгенодифракционным данным в этих образцах не обнаружено дополнительных рефлексов (сверхструктуры), что говорит о случайном распределении вакансий в кристаллитах. Отметим, что Fe_2S_3 со структурой типа шпинели был синтезирован и изучался в работе [116]. Авторы этой статьи пришли к выводу, что грейгит часто встречается в природе и синтезируется в лабораторных условиях в виде твердого раствора $\text{Fe}_3\text{S}_4\text{-Fe}_2\text{S}_3$.

Из полученных мессбауэровских спектров видно, что наночастицы Fe_2S_3 парамагнитны до 90 К ввиду эффекта суперпарамагнетизма. Наблюдаемая в спектрах слабоинтенсивная магнитная компонента соответствует наночастицам больших размеров.

Интенсивность компоненты сверхтонкого магнитного расщепления возрастает с увеличением размеров частиц (рисунок 31). Эта компонента преобладает в образце FS-S4 (18 нм). Обработка спектра (см. рисунок 32b) показала наличие трех магнитных компонент отвечающих различным структурным и электронным состояниям ионов железа. Значения параметров компонент приведены в таблице 7.

Принимая во внимание уже известные данные по изучению природного и синтетического грейгита [107,114,115,117] мы установили, что в наших образцах две из трех компонент принадлежат стехиометрической фазе Fe_3S_4 . Соотношение площадей данных компонент близко к 1:2 (таблица 7). Значения изомерных сдвигов $\delta(295\text{K}) = 0.27$ мм/с и $\delta(90\text{K}) = 0.36$ мм/с являются типичными для трехвалентных ионов железа в А –узлах шпинельной структуры, а $\delta(295\text{K}) = 0.53$ мм/с и $\delta(90\text{K}) = 0.63$ мм/с – для ионов с промежуточной валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$ в В –

узлах. Полученные значения сверхтонких магнитных полей на ядрах железа лежат в диапазоне (31.9 – 30.0) Т при температурах 90 и 300 К (таблица 7). По сравнению с оксидами железа эти значения заметно ниже, что вызвано делокализацией d электронов в сульфидах с уменьшением ионного магнитного момента железа [114,117].

Наличие ионов с промежуточной валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$ свидетельствует об электронном обмене $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в октаэдрических узлах грейгита, что может привести к металлической проводимости. Интересно (и важно), что состояние электронного обмена сохраняется при снижении температуры до 90 К. Это говорит об отсутствии эффекта Вервея в грейгите (в отличие от магнетита).

Таблица 7. Параметры мессбауэровских спектров образца FS-S4 (18 нм).

Компонента	δ , mm/s (± 0.01)	ε , mm/s (± 0.01)	H_{hf} , Т (± 0.2)	S % (± 2)	Γ , mm/s (± 0.02)
300 К					
Fe^{3+} в А-узлах Fe_3S_4	0.27	-0.01	30.9	22	0.29
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В-узлах Fe_3S_4	0.53	0.09	30.0	42	0.57
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2.5+}$ ионы в смитите	0.52	-0.09	31.0	17	0.26
Парамагнитные Fe^{3+} ионы $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.37	0.86	-	19	0.55
90 К					
Fe^{3+} в А-узлах Fe_3S_4	0.36	-0.04	31.9	23	0.30
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В-узлах Fe_3S_4	0.63	0.12	31.8	45	0.59
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2.5+}$ ионы в смитите	0.66	-0.09	32.9	19	0.27
Парамагнитные Fe^{3+} ионы $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$	0.48	0.84	-	13	0.73

В таблице 5 представлены значения относительного содержания стехиометрического грейгита полученные из мессбауэровских спектров. Наибольшее (64%) содержание стехиометрической фазы Fe_3S_4 обнаружено в образце FS-S4 с средним размером кристаллитов 18 нм.

Во всех образцах найденная в спектре третья магнитная компонента имеет параметры типичные для двухвалентного иона железа. Изомерный сдвиг

составляет 0.52 и 0.66 мм/с при 300 и 90 К соответственно, сверхтонкое магнитное поле на ядре 31.0 и 32.9 при 300 и 90К. Во всех спектрах площадь этой компоненты около 15-17% от общей площади спектра. Можно предположить, что эта компонента принадлежит фазе смитита, которая имеет схожую химическую формулу Fe_3S_4 , но в которой присутствует только двухвалентное железо [118,119].

В работах [107,114,117] с помощью измерения мессбауэровских спектров во внешнем магнитном поле было показано, что Fe_3S_4 является ферримагнетиком с коллинеарным антипараллельным упорядочением магнитных моментов железа в А и В подрешетках. Согласно чисто ионной модели, на формульную единицу приходится спиновый магнитный момент $M = 4 \mu_B$, но в соединении с обращенным распределением катионов $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}} [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]_{\text{oct}} \text{S}_4$ момент M существенно меньше.

В нашей работе методом мессбауэровской спектроскопии найдено, что значение сверхтонкого магнитного поля на ядре в грейгита при 300 К составляет 30.9 Т и 30.0 Т для (А) и [В] узлов соответственно. Эти значения существенно ниже, чем в оксидах (таблица 8), в виду эффекта делокализации 3d электронов в [В] узлах решетки, что приводит к полуметаллическим свойствам грейгита. Это подтверждается измерениями транспортных свойств [114] и теоретическими вычислениями [120].

3.6. Мёссбауэровские спектры магнетита Fe_3O_4 их сравнение со спектрами грейгита Fe_3S_4

В нашем распоряжении были образцы наночастиц композитов, состоящих из смеси магнетита Fe_3O_4 и гематита Fe_2O_3 , полученные методом термического восстановления порошка гематита в растворителях с высокой температурой кипения. Образцы были приготовлены в Институте нанотехнологий Тайваньского Южного университета (Тайнань).

С помощью мессбауэровской спектроскопии было установлено, что относительное содержание фаз Fe_3O_4 и Fe_2O_3 в образце можно менять, варьируя время и условия синтеза. В частности было установлено, что при времени синтеза более 28 ч можно получить чистую фазу магнетита Fe_3O_4 . На рисунке 33 показан спектр образца, синтезированного в течение 28 ч, в котором содержится 95% фазы магнетита Fe_3O_4 . С этим образцом мы продолжили дальнейшие исследования в низкотемпературной области.

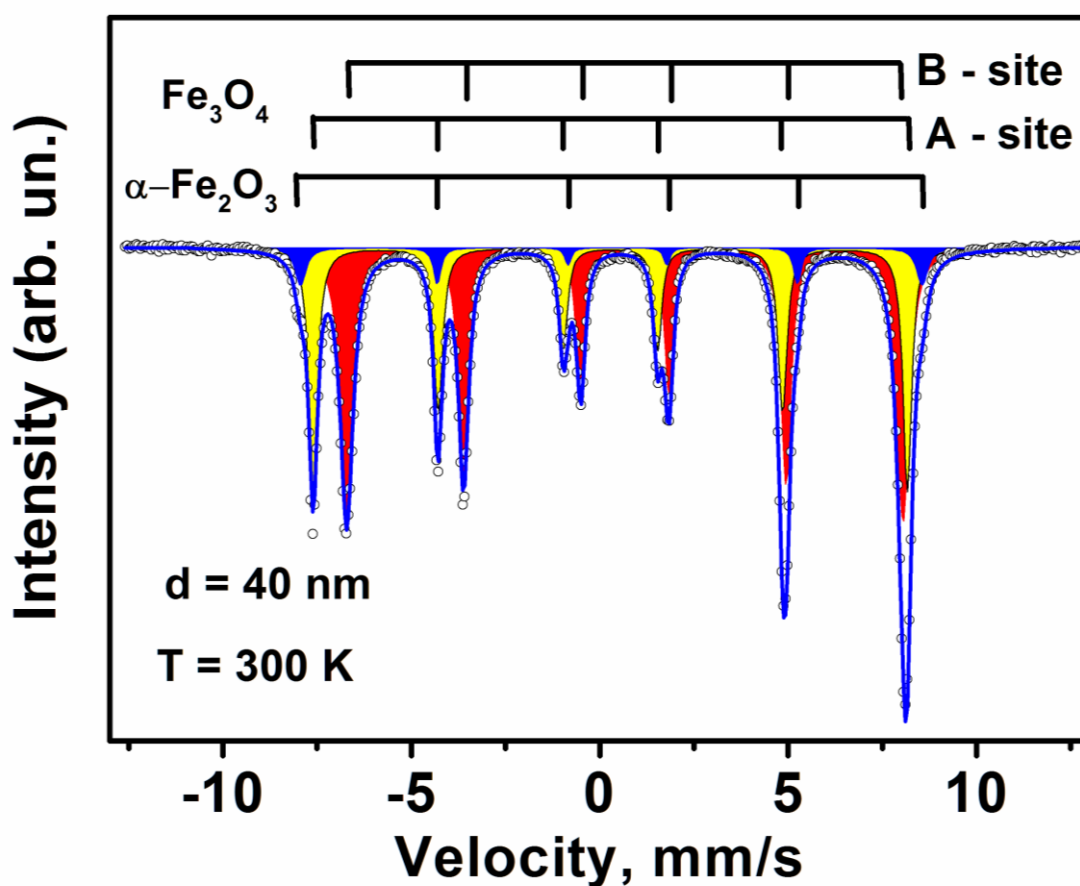


Рисунок 33. Мессбауэровский спектр образца композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ при 295 К. Решетки сверху спектра показывают компоненты, принадлежащие А и В подрешеткам магнетита Fe_3O_4 и к фазе гематита Fe_2O_3 .

Для сравнения спектры наночастиц Fe_3O_4 и Fe_3S_4 снятые при температурах 80 и 300 К представлены на рисунке 34. На всех спектрах присутствует зеемановское магнитное расщепление, что говорит о наличии магнитного упорядочения ионов Fe во всем диапазоне температур 80 – 300 К. Однако, очевидно, что спектры Fe_3O_4 и Fe_3S_4 заметно отличаются друг от друга. При

комнатной температуре в спектре наночастиц Fe_3O_4 присутствуют две магнитные компоненты, отвечающие ионам Fe в (A) и [B] подрешетках (см. рисунок 33) [121]. Мессбауэровские параметры [B] подрешетки указывают на электронный обмен между ионами железа $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$. При понижении температуры до 80 К спектр претерпевает значительные изменения. Это вызвано «замораживанием» зарядовых состояний ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрической подрешетке. Это вызвано переходом Вервея, температура которого в данном образце установлена равной 136 К [121].

В спектрах грейгита компоненты отвечающие (A) и [B] подрешеткам слабо разрешены и при понижении температуры до 90 К значительной трансформации спектра не происходит. В стехиометрическом соединении Fe_3S_4 значение изомерного сдвига в А-узлах $\delta(295\text{K}) = 0.27$ мм/с говорит о том, что железо в этих узлах трехвалентное в высокоспиновом состоянии. А изомерный сдвиг для В-узлов $\delta(295\text{K}) = 0.52$ мм/с свидетельствует о наличии ионов с промежуточной валентностью $\text{Fe}^{2.5+}$, возникающих при электронном обмене $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$. Вид мессбауэровского спектра, а также сверхтонкие параметры компонент свидетельствуют об отсутствии перехода Вервея в диапазоне температур 90–

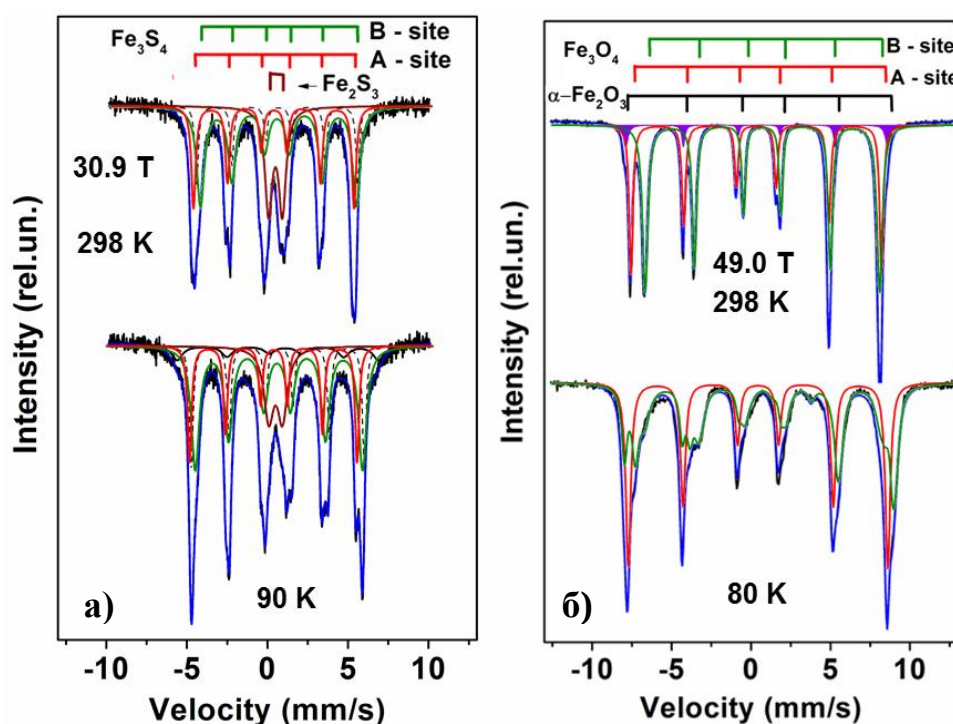


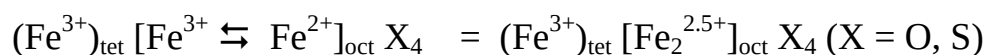
Рисунок 34. Мёссбауэровские спектры наночастиц Fe_3S_4 (а) и Fe_3O_4 (б).

300К. Таким образом, в этом интервале температур электронный обмен сохраняется, что сильно влияет, в частности, на транспортные свойства материала и отличает грейгит от магнетита.

Таблица 8. Сверхтонкие параметры мёссбауэровских спектров наночастиц Fe_3O_4 и Fe_3S_4 при 300 К.

Компонента	δ , mm/s (± 0.01)	ε , mm/s (± 0.01)	H_{hf} , T (± 0.2)	S % (± 2)	Γ , mm/s (± 0.02)
Fe_3S_4					
Fe^{3+} в А-узлах	0.27	-0.01	30.9	22	0.29
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В-узлах	0.53	0.09	30.0	42	0.57
Fe_3O_4					
Fe^{3+} в А-узлах	0.28	0.00	49.0	36	0.28
$\text{Fe}^{2.5+}$ в В-узлах	0.67	0.00	45.8	58	0.41

В виду большей степени ковалентности связи Fe-S изомерный сдвиг обычно имеет большее значение в сульфидах, нежели оксидах железа. В частности значение δ как для А – узлов, так и для В-узлов грейгита меньше, чем у оксида Fe_3O_4 . Соответствующие параметры мёссбауэровских спектров указаны в таблице 8. Из-за быстрого перескока валентного электрона между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} средняя валентность железа близка к $\text{Fe}^{2.5+}$ [107].



Таким образом, это электронное состояние поддерживается в грейгите в диапазоне температур 90 К – 300 К и пропадает в магнетите при $T < T_V = 136$ К. Ниже T_V электронный обмен в магнетите замораживается и в [В] узлах и зарядовые состояния Fe^{3+} и Fe^{2+} стабильны, т.е. $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tet}} [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{2+}]_{\text{oct}} \text{O}_4$. Для массивного магнетита переход Вервея возникает при 120 К [121].

При переходе Вервея в магнетите кристаллическая структура из кубической шпинельной превращается в моноклинную. Однако, как показывают теоретические вычисления (с использованием теории функционала плотности GGA + U) [120] моноклинная структура грейгита может быть стабильна только при больших значениях параметра Хаббарда $U_{\text{eff}} > 5$ эВ (отвечающему электронным корреляциям связанным с атомами Fe грейгита), что не согласуется

с физическими свойствами (электронными и магнитными) грейгита. Как показано в работе [120] ковалентное смешивание связи Fe-S (гибридизация электронных орбиталей) более резко выражено, чем в ионной связи Fe-O, что приводит к меньшему значению параметра электронных корреляций U_{eff} в тиошпинели. В частности полуметаллический тип проводимости предсказан в грейгите при $U_{\text{eff}} = 1$ эВ [120].

3.7. Магнитный круговой дихроизм (МКД)

До последнего времени магнитооптические свойства как наноразмерных, так и массивных образцов грейгита не изучались. Возможно одной из причин является непрозрачность образцов. Поэтому, для магнитооптических измерений был приготовлен прозрачный нанокомпозит на основе немагнитной матрицы с внедренными наночастицами Fe_3S_4 размером 20 нм (образец FS-S5). В процессе приготовления для материала матрицы использовалась вакуумная смазка (минеральное масло смешанное с церезином и каучуком, Российский стандарт: 9645-61). Смазка медленно нагревалась до жидкого состояния, а затем добавлялся порошок Fe_3S_4 и все перемешивалось. Полученная паста помещалась между двумя полированными стеклянными пластинами и сдавливалась. После охлаждения до комнатной температуры образцы были прозрачны в видимом диапазоне света. Несколько образцов различной толщины D были получены: ~ 0.08 mm (Sample № 1), ~ 0.001 mm (Sample № 2), ~ 0.02 mm (Sample № 3). Кроме этого также вазелиновое масло использовалось в качестве материала матрицы (Sample № 4 с $D \sim 0.001$ mm). По аналогичной технологии были приготовлены также образцы магнетита.

Для первого магнитооптического исследования грейгита и магнетита были выбраны наночастицы одного размера (20 нм). Результаты измерений показаны ниже на рисунках 35-37

На рисунке 35 представлена зависимость величины сигнала МКД от внешнего магнитного поля при $T = 295$ K. Характер кривой не меняется для всех

образцов № 1 - № 4. Видно, что эта зависимость совпадает с кривой намагниченности $M(H)$ для наночастиц образца Fe_3S_4 - FS-S5 с характерным гистерезисом (рисунок 28). Таким образом, можно убедиться, что причиной МКД является ферримагнитная природа грейгита. Спектры МКД, полученные для серии образцов грейгита с различным размером наночастиц при комнатной температуре и при 88 К, показаны на рисунке 36.

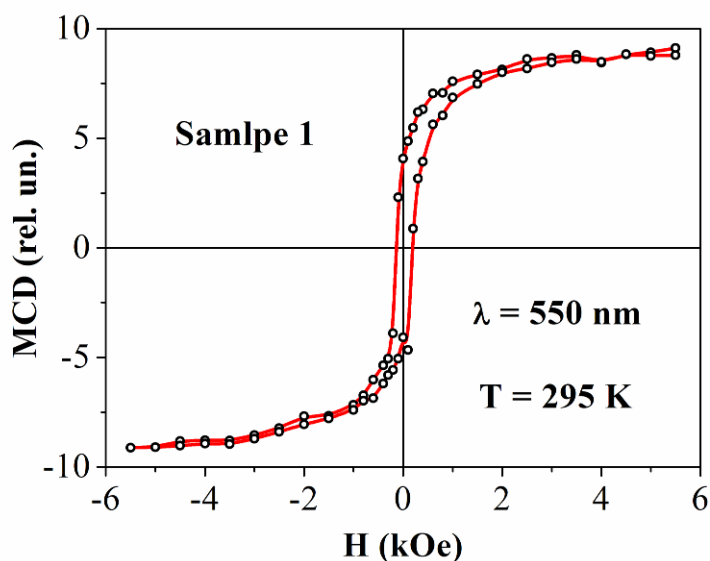


Рисунок 35. Зависимость величины МКД от внешнего магнитного поля при $T = 295$ К для образца № 1.

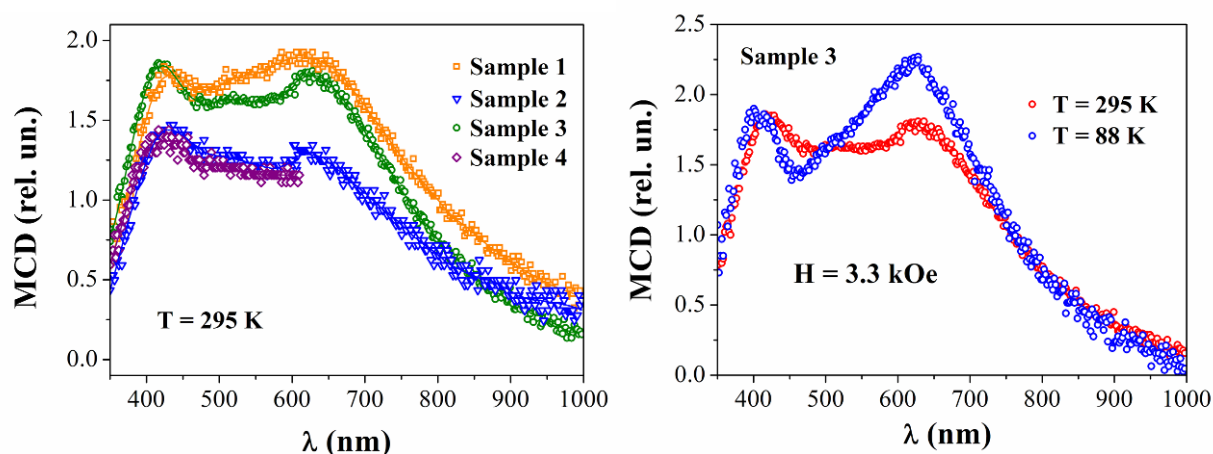


Рисунок 36. (а) Спектры МКД образцов грейгита, полученные при $T = 295$ К во внешнем поле 5.5 кЭ для образцов № 1 - № 4, (б) Спектры МКД образца № 3, полученные при $T = 295$ К и $T = 88$ К в магнитном поле 3.3 кЭ.

Для всех образцов № 1 - № 4 спектры имеют схожую форму. Наблюдается широкий положительный максимум в диапазоне длин волн 400 – 700 нм.

Дополнительные слабоинтенсивные пики обнаруживаются на 400 нм (3 эВ) и 620 нм (2 эВ). С понижением температуры интенсивность последнего пика при 620 нм заметно растет.

Сравнительные спектры МКД наночастиц грейгита и магнетита представлены на рисунке 37. Как при комнатной, так и при азотной температуре спектры кардинально отличаются. В спектре магнетита наблюдается положительный максимум на 1.8 эВ и отрицательный на 2.7 эВ. Интенсивность этих пиков растет с понижением температуры.

Основные отличия оптических спектров наночастиц Fe_3S_4 и Fe_3O_4 состоят в следующем:

1. В спектре Fe_3S_4 отсутствует отрицательный пик, наблюдаемый в Fe_3O_4 .
2. При охлаждении образца сигнал MCD в Fe_3S_4 при 2.0 эВ увеличивается сильнее, чем сигнал при 3.0 эВ.

Для получения физической информации из MCD спектров, спектры были разложены на гауссовы компоненты, и найденные энергии компонент были сопоставлены с энергиями переходов между электронными состояниями в Fe_3S_4 . Для этого в работе [122] были проведены *ab initio* расчеты зонной структуры грейгита с использованием метода псевдо-потенциала в рамках теории функционала плотности. Было найдено, что обнаруженные в спектрах МКД пики

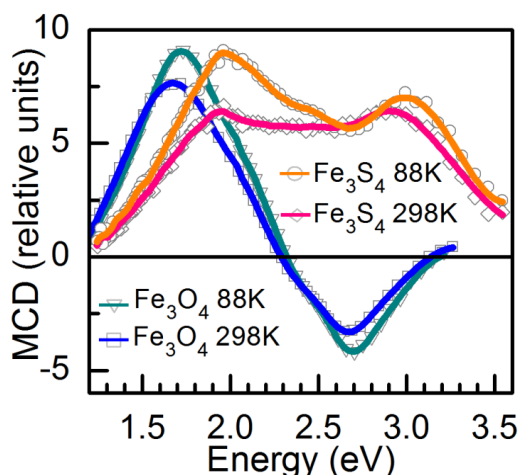


Рисунок 37. Спектры МКД наночастиц Fe_3S_4 и Fe_3O_4 при $T = 88 \text{ K}$ и $T = 298 \text{ K}$, $H = 3 \text{ кЭ}$.

обусловлены в основном электронными переходами внутри октаэдрической подрешетки, а также переходами между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками.

3.8. Выводы по Главе 3

Подробно изучены наночастицы Fe_3S_4 , синтезированные методами термического разложения в многоатомных спиртах были изучены. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлено, что наночастицы обладают кристаллической структурой типа обращенной шпинели. По методу Шеррера найдены средние размеры наночастиц, приготовленных в разных условиях. Оказалось, что в зависимости от молярного соотношения Fe/S можно получать наночастицы размером от 9 нм до 20 нм. Методом мёссбауэровской спектроскопии в частицах размером меньше 10 нм найдена новая фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 с катионными вакансиями. По аналогии с оксидом - маггемитом $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ эта фаза названа гаммо-фазой грейгита $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$. Установлено, что стехиометрическая фаза Fe_3S_4 преобладает в образце со средним размером частиц 18 нм.

Из магнитных измерений обнаружено, что значение магнитного момента стехиометрической фазы грейгита составляет $3.5 \mu_B$ на формульную единицу, что выше, чем значение в массивном грейгите ($3.0 \mu_B$). В то же время установлено, что в наночастицах магнетита Fe_3O_4 магнитные взаимодействия заметно сильнее. Следствием этого являются более высокие значения намагниченности насыщения, коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Наночастиц магнетита в суперпарамагнитном состоянии не обнаружено.

Методом мессбауэровской спектроскопии обнаружен электронный обмен между ионами $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ в октаэдрических узлах грейгита. В диапазоне температур 90 К – 300 К электронный обмен сохраняется и переход Вервея не наблюдался. Это отличает грейгит от наночастиц магнетита, где этот переход наблюдался при 136 К.

Установлено также, что значения магнитных полей на ядрах железа в сульфиде Fe_3S_4 заметно ниже, чем оксиде Fe_3O_4 . Это объясняется сильной ковалентностью связей Fe-S (по сравнению с Fe-O), которая приводит к делокализации $3d$ электронов и значительно меняет транспортные и магнитные свойства этих материалов.

Впервые измерены спектры магнитного кругового дихроизма в наночастицах грейгита и магнетита и обнаружено их радикальное отличие. Эти особенности вызваны различием в электронной структуре этих структурно схожих соединений. Расчеты зонной структуры грейгита показывают, что обнаруженные в спектрах МКД пики обусловлены в основном электронными переходами внутри октаэдрической подрешетки, а также переходами между тетраэдрической и октаэдрической подрешетками.

ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ХАЛЬКОПИРИТА CuFeS_2 И КУБАНИТА CuFe_2S_3

4.1. Особенности свойств тройных сульфидов и актуальность их применения в технике

Интерес к изучению трехкомпонентных соединений халькогенидов появился недавно и был вызван многообещающей перспективой их применения в солнечной энергетике и спинтронике [123–128]. Все это благодаря их уникальным физическим и химическим свойствам. Халькопириты такие, как CuAlS_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 и CuFeS_2 – типичные представители данного семейства соединений. Это полупроводники с очень широким распределением ширины запрещенной зоны от 3.5 до 0.6 эВ [129]. Поликристаллические тонкие пленки некоторых из этих соединений уже используются в солнечных батареях [130]. Использование полупроводниковых наноконкомпозитов в солнечных батареях может уменьшить их стоимость и улучшить их эффективность до значений соответствующих массивным материалам. В работе [131] была достигнута эффективность в 18.2% для солнечной батареи, сделанной из наноструктурированного кремния, что очень близко к значению эффективности продаваемых в настоящий момент кремниевых устройств. Нанокристаллы халькопирита, содержащие железо CuFeS_2 заинтересовали исследователей недавно. Были синтезированы тонкие пленки [132], нанопровода и сферические частицы [133,134], нанокристаллы [3,4,135], чтобы исследовать свойства этого соединения для потенциальной возможности применения в фотогальванических, термоэлектрических и спинтронных устройствах. Было установлено, что наночастицы имеют большую величину запрещенной зоны (1.2 эВ), чем массивный халькопирит (0.6 эВ) и эта особенность зависит от размера частиц [3]. При сравнении термоэлектрических свойств наноразмерного халькопирита с массивным материалом, было обнаружено огромное снижение теплопроводности и значительное увеличение коэффициента мощности (добротность) в 77 раз [3].

Особое внимание уделяется развитию новых методов приготовления нанокompозитов, которые, как ожидается, будут служить «строительными блоками» для многих новых функциональных материалов [133,136–138]. Различные способы роста наноструктурированных халькогенидов, содержащих медь, сообщались в работе [139]. Большинство из них основаны на реакциях разложения в высокотемпературных растворах приводящих к образованию порошка. Нанокристаллы полупроводника халькопирита CuFeS_2 были синтезированы простым методом выращивания из раствора [4]. В зависимости от выбора прекурсора и условий синтеза, нанокристаллы могут быть получены как сферической (12 нм), так и пирамидальной формы (30 нм). Запрещенная зона у последних составляет 0.52 эВ, что близко к массивному материалу, в то время как для сферических наночастиц было получено значение запрещенной зоны 0.95 эВ. Из-за возможности настраивать ширину запрещенной зоны в широком диапазоне наночастицы CuFeS_2 имеют большой потенциал для применения в солнечных батареях.

В нашей работе наночастицы CuFeS_2 и CuFe_2S_3 были синтезированы методом пиролиза. Для изучения свойств образцов использовались следующие методы: порошковая рентгеновская дифракция, электронная микроскопия высокого разрешения, электронная дифракция, магнитные измерения и мёссбауэровская спектроскопия [140,141].

4.2. Синтез монодисперсных нанокompозитов тройных сульфидов железа

CuFeS_2 и CuFe_2S_3

Образцы были приготовлены в Институте нанотехнологий Тайваньского Южного университета (Тайнань). Для приготовления наночастиц CuFeS_2 использовали 1 ммоль моногидрата ацетата меди ($\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 1 ммоль ацетата железа ($\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$), 3 ммоль порошка серы и 10 г октадециламина (ODA). Эти компоненты помещались в трехгорлую колбу, оборудованную входным отверстием для газа (аргона), холодильником, магнитной мешалкой, термопарой и нагревающей оболочкой. Смесь нагревалась до 100 °С, после чего

1 мл триоктилфосфина (TOP) добавлялся в смесь. После 10 мин помешивания, состав нагревался до 240 °C (или 320 °C) и данная температура поддерживалась в течение 1 часа для кристаллизации наночастиц. Полученные в результате нанокompозиты собирались с помощью центрифугирования и промывания в растворителе (состоящем из толуола и метанола) при 70 °C несколько раз, чтобы удалить ODA. Затем нанокompозиты высушивались при 70 °C в течение 6 часов.

Наночастицы CuFe_2S_3 синтезировались по той же схеме, однако количество исходных компоненты было другим: 1 ммоль моногидрата ацетата меди ($\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 2 ммоль ацетата железа ($\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$), 4.5 ммоль порошка серы и 10 г октадециламина (ODA) и 1 мл триоктилфосфина (TOP).

Таблица 9. Схема синтеза наночастиц CuFeS_2 и CuFe_2S_3 . C $\equiv$ $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, F $\equiv$ $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, S $\equiv$ порошок серы, ODA $\equiv$ октадециламина, TOP $\equiv$ триоктилфосфина, d – средний размер наночастиц по данным XRD.

Образец	Состав	Схема реакции	Структура	d , nm
112A	CuFeS_2	C+F+S +ODA $\rightarrow$ 100 °C, + TOP, 10 min. $\rightarrow$ 240 °C, 1 h	тетрагона- льная	4.7
112B	CuFeS_2	C+F+S +ODA $\rightarrow$ 100 °C, + TOP, 10 min. $\rightarrow$ 320 °C, 1 h	тетрагона- льная	37
123A	CuFe_2S_3	C+F+S +ODA $\rightarrow$ 100 °C, + TOP, 10 min. $\rightarrow$ 240 °C, 1 h	кубическая	5
123B	CuFe_2S_3	C+F+S +ODA $\rightarrow$ 100 °C, + TOP, 10 min. $\rightarrow$ 280 °C, 1 h	кубическая	12
123C	CuFe_2S_3	C+F+S +ODA $\rightarrow$ 100 °C, + TOP, 10 min. $\rightarrow$ 320 °C, 1 h	кубическая	38

Кристаллическая структура и фазовый состав образцов изучался с помощью порошковой рентгеновской дифракции (Multiflex MF2100, Rigaku Co. Ltd.). Морфология и микроструктура частиц характеризовались HRTEM (Теснаі G2 F20, FEG-TEM, Philips Co.Ltd.) и методом электронной дифракции. Магнитные измерения проводились на СКВИДе (SQID-VSM, MPMS, Quantum Design) во внешних полях до 7 Т. Для измерения зависимости ZFC (FC) намагниченности от

температуры в режиме ZFC и FC образцы сначала захлаживались без поля (ZFC) или в поле (FC) от 300 К до 5 К, а затем измерялась намагниченность в поле 50 Ое с ростом температуры..

4.3. Результаты электронно-микроскопических исследований

Морфология, форма и размер частиц исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения ТеснаіG2 F20, FEG-TEM, Philips Co.Ltd. с ускоряющим напряжением 200 кВ. Полученные изображения показывают, что наночастицы обоих соединений CuFeS_2 и CuFe_2S_3 самоорганизуются в композиты, которые имеют одинаковую форму «кирпичиков» сориентированных в одном направлении. Тем самым создаются анизотропно упорядоченные нанокompозиты (см. рис. 39-40). Характерная длина нанокирпичиков CuFeS_2 составляет 20-25 нм, высота около 5-6 нм. Длина нанокирпичиков CuFe_2S_3 равна около 35 нм и высота около 8 нм. Каждый кирпичек отделен от соседей промежуточной средой, предположительно состоящей из поверхностно-активного вещества (октадециламин). Расстояние между кирпичиками 3 - 3.5 нм и 1.5 – 2 нм для CuFeS_2 и CuFe_2S_3 соответственно. Таким образом, нанокompозиты имеют хорошо организованную анизотропную структуру.

ПЭМ изображения наночастиц представлены на рисунках 39, 38, 40. На вставках черно-белыми полосами, ориентированными вдоль кирпичика, показана слоистая атомная структура. Это свидетельствует о том, что каждый нанокирпичик является монокристаллом. Было найдено, что расстояние между двумя соседними кристаллографическими плоскостями составляет 3.08 Å для CuFeS_2 и 3.05 Å для CuFe_2S_3 , что соответствует плоскости (112) и (111) соответственно (см. вставки на рисунках 39, 38).

Наш анализ показал, что главную роль в образовании такой анизотропной формы играют поверхностно активные вещества используемые при синтезе (ODA). Именно он отвечает за однородный анизотропный рост в форме

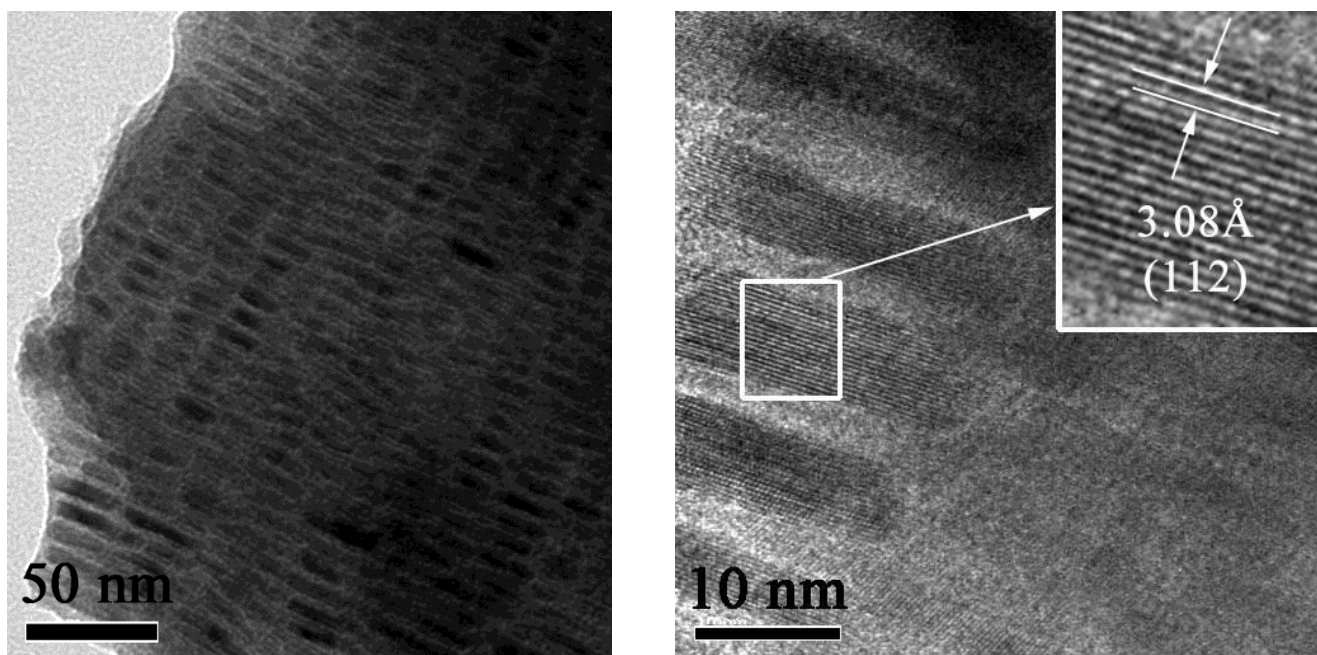


Рисунок 39. ПЭМ изображения образца 112А (CuFeS_2). На вставке увеличенное изображение атомных слоев

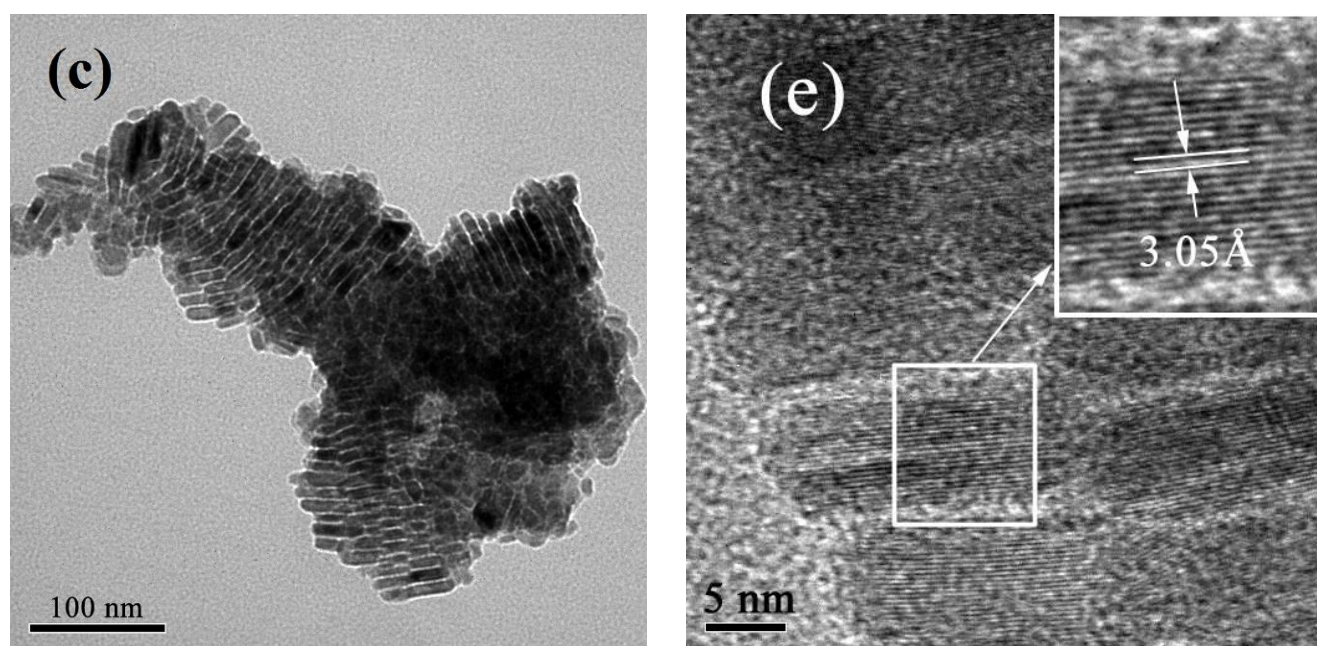


Рисунок 38. ПЭМ изображения образца 123А (CuFe_2S_3). На вставке увеличенное изображение атомных слоев

кирпичика, стабилизирует нанокирпичики и определяет поперечное расстояние между нанокирпичиками. В коллоидных системах силы притяжения, такие как силы Ван-дер-Ваальса и силы диполь-дипольных взаимодействий, между нанокристаллами могут влиять на организацию структуры системы. Диполь-

дипольное взаимодействие – это главная сила, участвующая в процессе самоорганизации, особенно в случае нанокристаллов с несферической симметрией [142]. Разность полярностей между кристаллографическими гранями нанокристаллов может создавать диполь внутри нанокристалла. Более того, различные кристаллографические грани будут проявлять разную способность к спариванию с различными функциональными лигандами. Таким образом, можно ожидать, что населенность лигандов на поверхности нанокристалла будет скорее анизотропная, чем изотропная. В нашем случае анизотропное покрытие нанокирпичиков можно использовать для усиления диполь-дипольного взаимодействия между нанокирпичиками, что в свою очередь важно для пространственной самоорганизации.

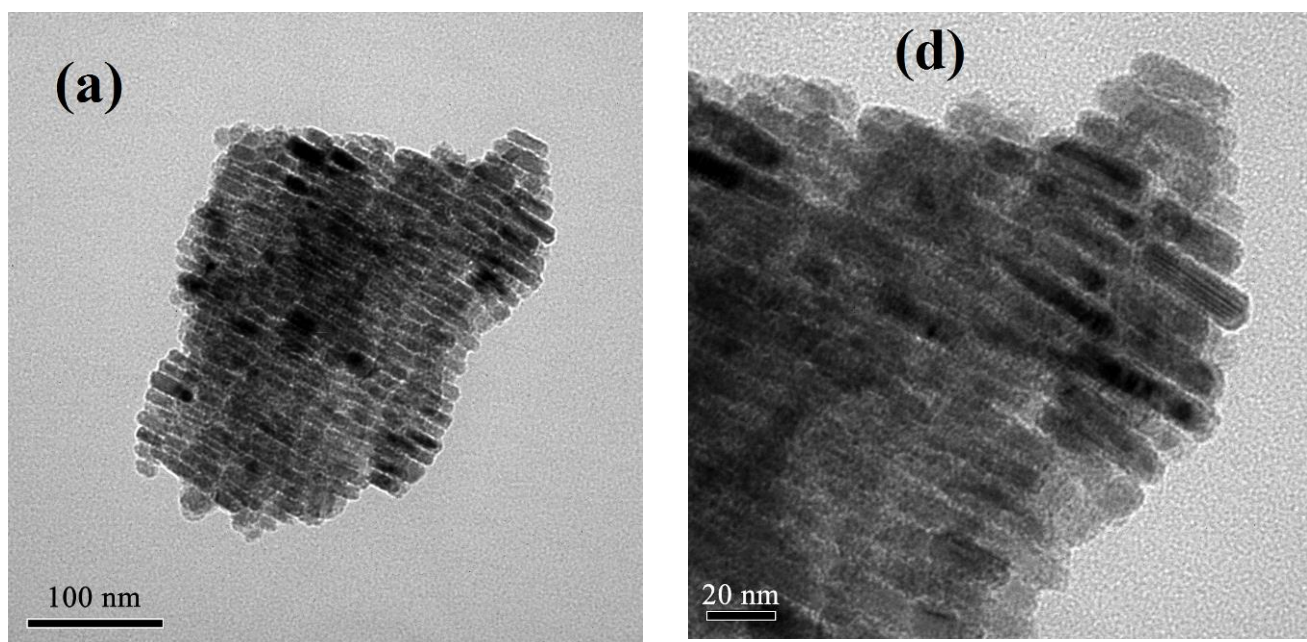


Рисунок 40. ПЭМ изображение образца 123С (CuFe_2S_3).

Электронная дифракция подтверждает монокристаллическую природу нанокирпичиков. Межплоскостные расстояния, вычисленные из электронной дифрактограммы на рисунке 41а составляют $3.08\text{\AA}$ (112), $1.90\text{\AA}$ (220) и $1.87\text{\AA}$ (204), что соответствует объемно-центрированной тетрагональной решетке халькопирита CuFeS_2 . Для образцов кубанита 123А и 123С (CuFe_2S_3) межплоскостные расстояния очень близки и имеют значения $d = 3.047\text{\AA}$ (111),

1.852 Å (220) и 1.565 Å (311). Три наиболее интенсивные линии (111), (220) и (311) на дифрактограмме образца CuFe_2S_3 можно соотнести кубической полиморфной модификации кубанита – изокубаниту CuFe_2S_3 [34,45]. Заметим, что в массивном материале положение этих трех рефлексов близко к положению рефлексов от халькопирита CuFeS_2 . Как будет показано ниже использование мёссбауэровской спектроскопии дает возможность обнаружить данные фазы в соединении.

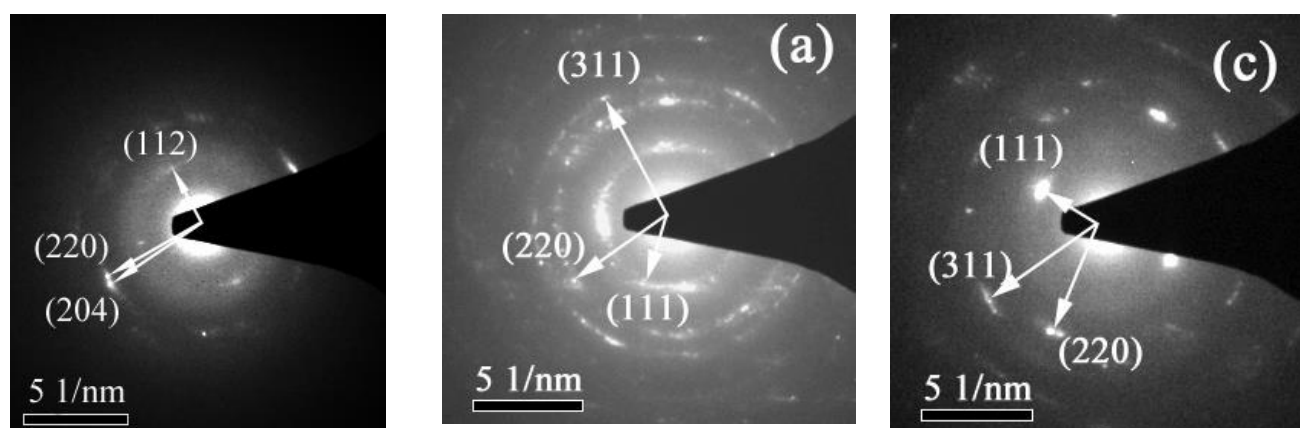


Рисунок 41. Электронная дифрактограмма нанокирпичиков (а) 112А (б) 123А (в) 123С.

4.4. Рентгеновская дифракция

Кристаллические структуры халькопирита, кубанита и кубического изокубанита представлены на рисунке 42. Фазовый состав образцов исследовался с помощью порошковой рентгеновской дифракции (показано на рисунке 43). Для образцов халькопирита CuFeS_2 -112А (4.7 нм) и 112В (37 нм) установлено, что все рефлексy соответствуют тетрагональной структуре с пространственной группой $I\bar{4}2d$ (фаза CuFeS_2). Для образцов кубанита 123А (5 нм), 123В (12 нм) и 123С (38 нм) установлена пространственная группа $F\bar{4}3m$, которая соответствует кубической фазе CuFe_2S_3 .

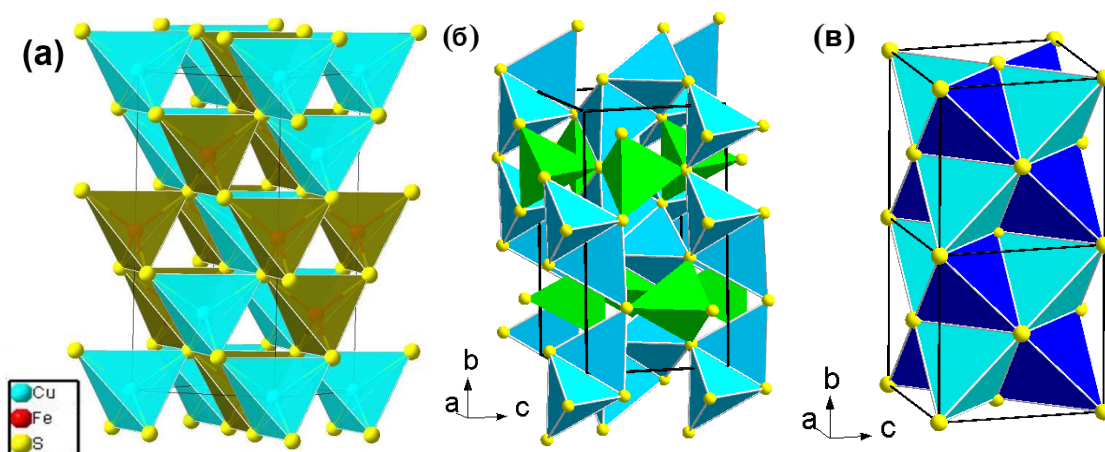


Рисунок 42. Кристаллическая структура халькопирита (а), кубанита (б) и изокубанита (в). На рисунке (б) синие и светло-синие тетраэдры – атомы железа, зеленые – медь. На рисунке (в) синим и светло-синим показаны тетраэдры образованные атомами металлов в 4с и 4d положениях соответственно.

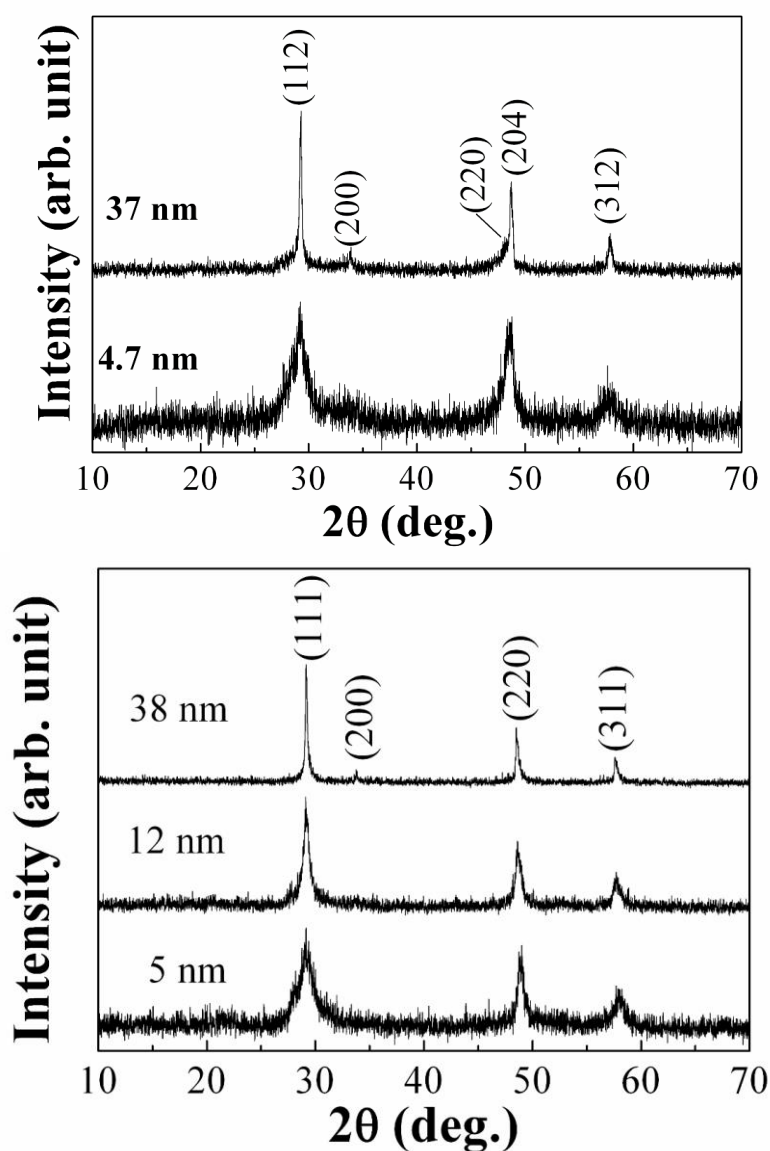


Рисунок 43. Дифрактограммы наночастиц. (а) Тетрагональная фаза CuFeS_2 и (б) кубическая CuFe_2S_3 . Указанный размер кристаллитов вычислен по формуле Шеррера.

Оценка размера наночастиц по уширению пика с использованием формулы Шеррера, по уширению пика, дает среднее значение размера 5, 12 и 38 нм для кубической фазы CuFe_2S_3 и 4.7 нм, 37 нм для тетрагональной фазы CuFeS_2 .

Повышение температуры реакции приводит к увеличению среднего размера наночастиц. Однако нужно отметить, что размер частиц может существенно отличаться от размера кристаллитов, на которых произошла дифракция, что может быть вызвано присутствием аморфных слоев между кристаллитами и/или агрегированием кристаллитов. По ПЭМ изображениям высокого разрешения мы нашли, что формы и размеры кирпичиков для частиц с размером 5 нм и 38 нм одинаковая. Это означает, что степень агрегирования наночастиц в образцах различная.

4.5. Магнитные свойства наночастиц халькопирита и изокубанита

Кривые намагниченности $M(H)$ наночастиц халькопирита CuFeS_2 для всех образцов показывают антиферромагнитное поведение при температурах от 70К до 300К (рисунок 89). При 5 и 50 К на кривых $M(H)$ наблюдался гистерезис для образцов 112А и 112В, что указывает на появление небольшой ферромагнитной компоненты. Коэрцитивная сила больше в образце 112В (37 нм), что указывает на более высокую магнито-кристаллическую анизотропию хорошо ориентированных нанокирпичиков.

Зависимость $M(H)$ наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 обнаруживает парамагнитное поведение в диапазоне температур 50 – 300 К (рисунок 44). При 5 К наблюдается слабый гистерезис. Он может быть связан с присутствием магнитной примеси в промежутках между кирпичиками.

Температурные зависимости FC и ZFC образцов халькопирита CuFeS_2 112А и 112В показаны на рисунке. Кривые ZFC и FC измеренные в низком поле $H_{\text{ext}} = 50$ кОе расщепляются при температурах ниже 300К, что предполагает появление магнитных взаимодействий между наночастицами [143]. Кривая ZFC

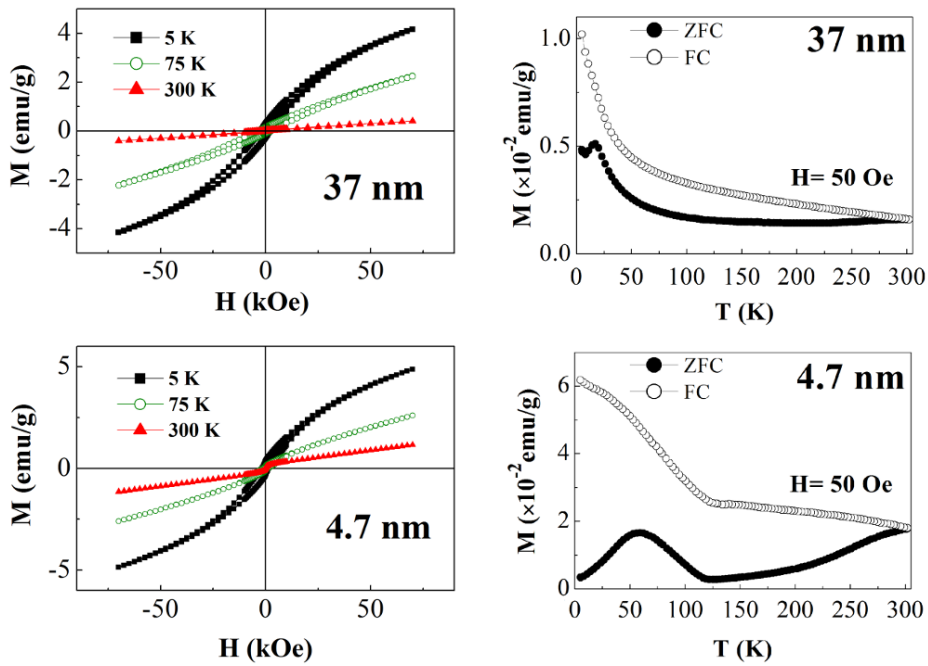


Рисунок 45. Зависимости $M(H)$ и $M(T)$ для тетрагональной фазы халькопирита CuFeS_2 .

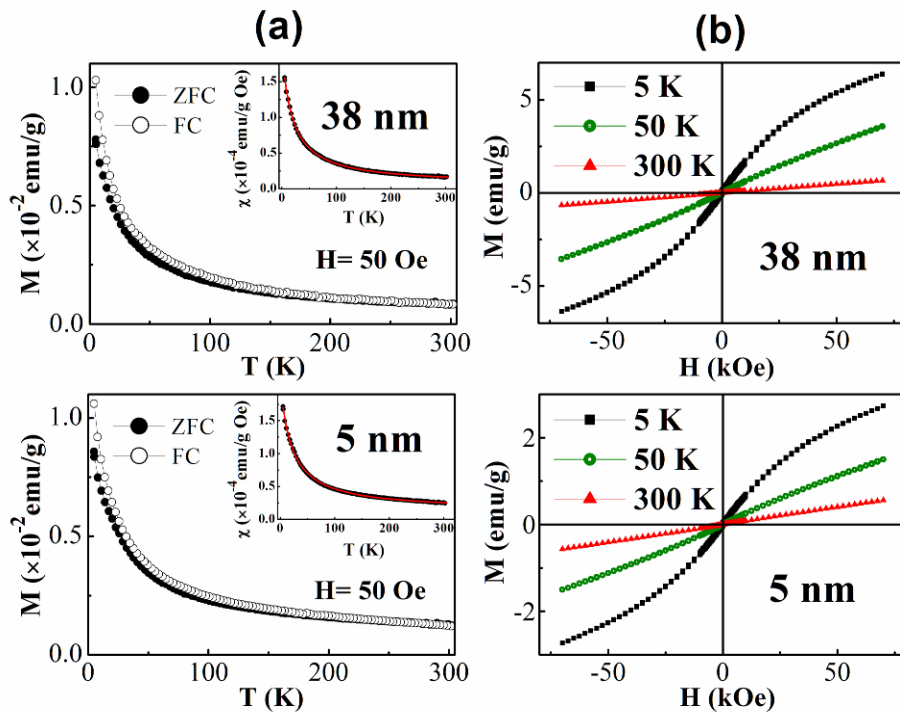


Рисунок 44. Зависимости $M(H)$ и $M(T)$ для кубической фазы изокубанита CuFe_2S_3 . На вставках показана аппроксимация кривой $\chi(T)$ законом Кюри –Вейсса.

37 нм образца имеет максимум при $T_B \approx 20$ К. В образце 4.7 нм поведение кривой ZFC более сложное. С понижением температуры от 300К намагниченность уменьшается практически до 0 при 120 К, затем возрастает и достигает

максимума при 60 К и снова уменьшается до нулевого значения при температуре 5 К. Кривая FC также имеет аномальный перегиб около 120 К.

Максимум в кривых ZFC наблюдался при температуре блокирования $T_B \approx 20$ К и $T_B \approx 60$ К для образцов халькопирита 37 нм и 4.7 нм соответственно и может быть связан с суперпарамагнитными свойствами наночастиц CuFeS_2 . Такое поведение типично для систем магнитных моментов, которые претерпевают эффект блокирования (замораживания) спинов. Выше T_B , частицы находятся в суперпарамагнитном состоянии, в то время как ниже этой температуры тепловые флуктуации магнитных моментов блокируются магнитной анизотропией. Как мы покажем ниже, мессбауэровские спектры указывают на суперпарамагнитное поведение малых частиц и во всех синтезированных образцах присутствует часть таких частиц. Это может быть вызвано распределением частиц по размеру.

С другой стороны, аномальное поведение в температурной зависимости магнитной восприимчивости χ (Т) было найдено в массивном халькопирите CuFeS_2 при температуре в диапазоне 60 К – 90 К [128]. Это объясняется наличием невзаимодействующих ферромагнитных кластеров, возникающих из-за разупорядочения атомов Fe и Cu в металлической подрешетке халькопирита, что в свою очередь ведет к неоднородности фазы в кристаллической решетке.

Зависимости $M(T)$ наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 в диапазоне температур 5 – 300 К типичны для парамагнетика. Оказалось, что эти кривые хорошо аппроксимируются законом Кюри-Вейсса [$\chi = M/H = C/(T - \Theta)$]. Обработка экспериментальных данных по этой формуле дает следующие параметры: Для образца 123А (5 нм) константа $C = 0.003544$ emu K /g Oe и $\Theta = -20.86$ К, а для 123С (38 нм) - $C = 0.004066$ emu K /g Oe и $\Theta = -18.64$ К. Рассчитанные значения магнитного момента составляют 2.98 μ_B на формульную единицу и 2.78 μ_B . Согласно работе [41] ионы меди находятся в диамагнитном состоянии $\text{Cu}^{+1} (3d^{10})$ и только атомы Fe вносят вклад в магнитный момент. Для орторомбической фазы кубанита CuFe_2S_3 методом нейтронной дифракции было найдено, что магнитный момент составляет 3.2 μ_B на атом Fe [41]. Отметим, также, что полученное

значение температуры Кюри отрицательные, а значит в изокубаните присутствует антиферромагнитное спаривание ионов Fe, в отличие от кубанита, где магнитные моменты упорядочены ферромагнитно [41].

4.6. Электронные и магнитные свойства по данным мёссбауэровской спектроскопии

Халькопирит CuFeS_2 . При комнатной температуре Fe^{57} мёссбауэровские спектры наночастиц 37 нм и 4.7 нм халькопирита CuFeS_2 состоят из магнитной компоненты и центрального дублета (немагнитной компоненты). Это указывает на то, что часть Fe ионов находятся в магнитноупорядоченном состоянии (около 45% всего железа в обоих образцах) и другая часть в парамагнитном состоянии (около 55%). Подобная немагнитная компонента наблюдалась в нанопрутьях CuFeS_2 синтезированных в гидротермальных условиях [31] и объяснялась наличием аморфной фазы в образце.

Резонансные линии магнитной компоненты в образце 112А (4.7 нм) имеют небольшую асимметрию с уширением во внутреннюю часть спектра. (рисунок 46) Магнитный спектр можно описать двумя компонентами с магнитными сверхтонкими полями $H_{\text{hf}} = 34.54$ (28%) и 31.54 (17%) Т. Изомерные сдвиги обеих компонент практически одинаковые $\delta = (0.23 - 0.24)$ мм/с, а квадрупольное расщепление около нуля. Сверхтонкие параметры магнитной компоненты с $H_{\text{hf}} = 34.54$ Т полностью совпадают с параметрами для массивного образца [144–147] и нанопрутьев халькопирита [31,133].

В образце 37 нм уширение магнитной компоненты гораздо выше, чем в 4.7 нм образце и значение сверхтонкого магнитного поля H_{hf} распределено в диапазоне 33 – 28 Т, в то время как изомерный сдвиг $\delta \approx 0.28$ мм/с и $\epsilon \approx 0.04$ мм/с. Уширение линий и некоторое распределение значений магнитного поля H_{hf} может быть связано с распределением частиц по размеру и с суперпарамагнитным поведением малых частиц. Отсутствие квадрупольного расщепления указывает на нулевой градиент электрического поля в узлах с атомами Fe в халькопирите,

таким образом, предполагает высокосимметричное окружение атомов Fe ионами S^{2-} . Относительно низкий изомерный сдвиг δ и значение сверхтонкого поля H_{hf} в наших мёссбауровских спектрах являются характерными для высокоспинового трехвалентного иона железа Fe^{3+} в тетраэдрическом узле с сильной ковалентностью связи Fe-S. Значение изомерного сдвига для наночастиц халькопирита меньше чем значение δ для трехвалентных ионов железа в высокоспиновом состоянии в оксидах. Это подтверждает частичную делокализацию $3d$ электронов в полупроводящем соединении $CuFeS_2$. В основном изомерный сдвиг в сульфидах железа меньше чем в оксидах (как для Fe^{2+} так и для Fe^{3+} ионов) из-за более сильной ковалентности связей Fe-S по сравнению с Fe-O связями [148,149].

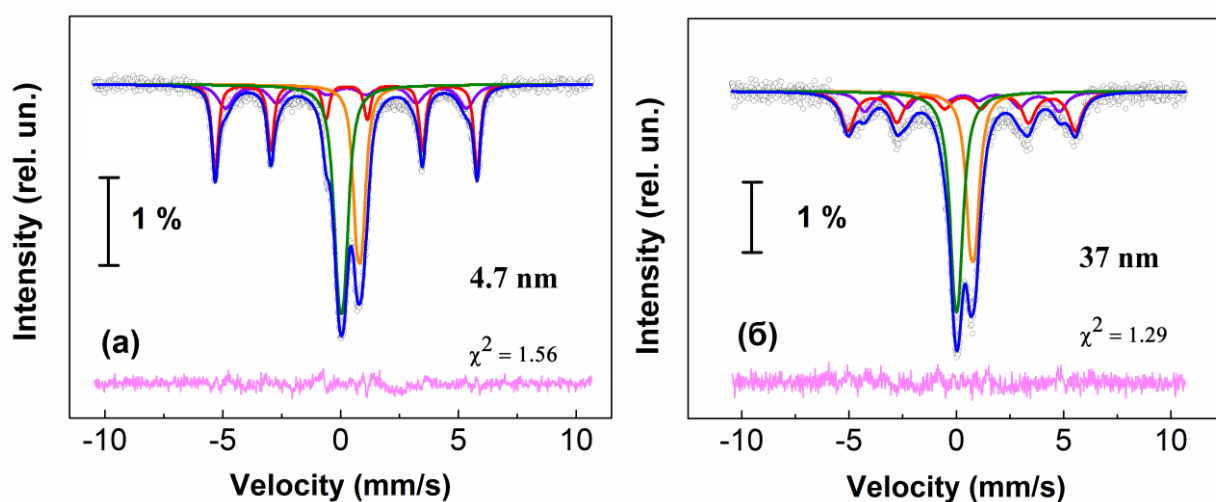


Рисунок 46. Мессбауэровские спектры наночастиц халькопирита $CuFeS_2$.

Уменьшение величины δ указывает на увеличение плотности s - электронов на ядре Fe. Это объясняется делокализацией $3d$ электронов, которые вовлечены образование связей и следовательно менее эффективно экранируют ядра от $4s$ электронов [2,149]. По-видимому, $3d$ электроны Cu могут также быть частично делокализованными. Сильная p - d гибридизация между атомами S и металлами (как Fe так и Cu) была обнаружена в структурных измерениях рентгеновского края поглощения [150]. Это указывает, на то что промежуточное состояние между $Cu^{1+}Fe^{3+}S_2^{2-}$ и $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2^{2-}$ электронными конфигурациями может реализовываться

[33], что ведет к появлению магнитного момента на ионах Cu [128]. Такой эффект может объяснить аномалии, наблюдаемые в наших магнитных измерениях при низких температурах аномалии. Также это согласуется с малыми значениями магнитного поля H_{hf} и изомерного сдвига δ полученных из мессбауэровской спектроскопии.

Парамагнитную часть мессбауэровского спектра можно моделировать, используя два квадрупольных дублета с близкими значениями квадрупольного расщепления $\varepsilon \approx 0.20\text{-}0.25$ мм/с и различными изомерными сдвигами $\delta \approx 0.025$ и 0.807 мм/с. Эти параметры типичны для состояний ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . По-видимому, эти ионы принадлежат примесной фазе.

Известно, что халькопирит может существовать в трех структурных модификациях: α – CuFeS_2 тетрагональная решетка $a = 5.25$ и $c = 10.32$ Å; β - CuFeS_2 с кубической решеткой $a = 10.06$ Å и γ – CuFeS_2 с тетрагональной решеткой $a = 10.58$ Å и $c = 5.37$ Å [32,150,151]. α -фаза – антиферромагнетик, β -фаза – ферромагнетик и γ -фаза не магнитная до 78K [152]. Возможно немагнитный дублет в нашем образце отвечает γ -фазе халькопирита.

Однако наиболее вероятно, что парамагнитные компоненты отвечают фазе изокубанита CuFe_2S_3 , в котором есть как трехвалентные, так и двухвалентные ионы железа в тетраэдрических узлах. Изокубанит немагнитен при комнатной температуре, анализ спектра изокубанита будет дан ниже. Используемый синтез позволяет получать как наночастицы халькопирита CuFeS_2 , так и кубического изокубанита CuFe_2S_3 . На рентгеновской дифрактограмме основные линии от изокубанита практически совпадают с линиями от халькопирита [34,45] и только по мессбауэровским параметрам можно отличить эти фазы.

Изокубанит CuFe_2S_3 . Мессбауэровские спектры наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 при комнатной температуре не проявляют магнитного расщепления и состоят из центральной парамагнитной компоненты. Наиболее точно спектр

может быть обработан, используя модель состоящую из трех дублетов D1, D2, D3, отвечающих различным состояниям ионов железа.

Сверхтонкие параметры слабо интенсивного дублета D3 изомерный сдвиг $\delta = 1.21$ мм/с и квадрупольное расщепление $\varepsilon = 2.18$ мм/с – типичны для двухвалентных ионов железа в ацетате железа $\text{Fe}(\text{COOCH}_3)_2$ [153]. Это вещество использовалось при синтезе наночастиц и небольшое количество непрореагировавшего ацетата могло остаться в промежутках между нанокирпичиками. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии всего 3% ионов железа присутствуют в этой примесной фазе. Отметим, что порошковая рентгеновская дифракция не позволяет обнаружить эту фазу.

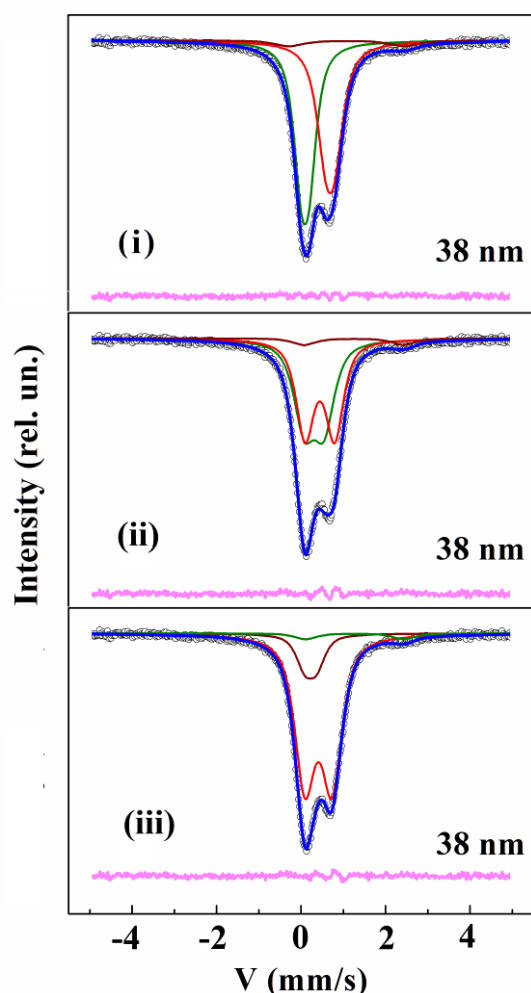


Рисунок 47. Мёссбауэровские спектры наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 .

Большая часть спектра моделируется двумя дублетами D1 и D2. Подробный компьютерный анализ показал, что можно предложить три модели для обработки спектра двумя дублетами с примерно одинаковой точностью (с близкими значениями χ^2).

(i) Дублеты D1 и D2 имеют различные изомерные сдвиги и близкие квадрупольные расщепления (рисунок 47(i)).

D1: $\delta \approx 0.013$ мм/с, $\varepsilon \approx 0.19$ мм/с

D2: $\delta \approx 0.785$ мм/с, $\varepsilon \approx 0.21$ мм/с

Соотношение площадей этих компонент 1 : 0.96, что очень близко к соотношению ионов Fe^{3+} / Fe^{2+} в изокубаните. Дублет D2 по значению

изомерного сдвига отвечает иону Fe^{2+} в высокоспиновом (HS) состоянии ($S=2$), дублет D1 – иону Fe^{3+} в низкоспиновом (LS) состоянии ($S = 1/2$) [101]. Очевидно, что в этой модели ионы железа находясь в тетраэдрическом окружении атомов серы, имеют стабильную валентность и электронного обмена не происходит. Однако значение квадрупольного расщепления 0.2 мм/с слишком мало для тетраэдрического окружения ионов железа.

Зная спиновые состояния ионов Fe, можно оценить магнитный момент на формульную единицу в приближении чисто ионной модели. Учитывая антиферромагнитное спаривание между ионами железа, магнитный момент составляет: $[4(\text{HS-Fe}^{2+}) - 1(\text{LS-Fe}^{3+})] \mu_B = 3.0 \mu_B$ на формульную единицу. Это значение совпадает с найденным из закона Кюри-Вейсса. Однако, в сульфидах значение магнитного момента должно быть существенно меньше, чем вычисленное в рамках ионной модели ввиду делокализации $3d$ электронов.

- (ii) Вторая модель, также предполагает отсутствие электронного обмена между ионами Fe (стабильные зарядовые состояния Fe^{3+} и Fe^{2+}) (рисунок 47 (ii))

$$\text{D1: } \delta \approx 0.255 \text{ мм/с}, \varepsilon \approx 0.552 \text{ мм/с} \quad \text{D2: } \delta \approx 0.450 \text{ мм/с}, \varepsilon \approx 0.789 \text{ мм/с}$$

Соотношение площадей этих компонент 1 : 0.98, что очень близко к соотношению ионов $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ в изокубаните. Как правило, в сульфидах железа изомерный сдвиг 0.23 – 0.27 мм/с соответствует (HS) Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении атомов S [2], а значит, дублет D1 отвечает ионам Fe^{3+} в изокубаните. Изомерный сдвиг $\delta \approx 0.450$ мм/с заметно ниже, чем ожидается для (HS) Fe^{2+} , однако согласно [101] это значение может отвечать либо состоянию с промежуточным (IS) спином, либо низкоспиновому (LS) состоянию Fe^{2+} .

В ионном приближении магнитный момент на формульную единицу может тогда принимать значения:

$$M = [5(\text{HS-Fe}^{3+}) - 2(\text{IS-Fe}^{2+})] \mu_B = 3.0 \mu_B \text{ для } \text{Fe}^{2+} (\text{IS}, S = 1),$$

$$M = [5(\text{HS-Fe}^{3+}) - 0(\text{LS-Fe}^{2+})] \mu_B = 5.0 \mu_B \text{ для } \text{Fe}^{2+} (\text{LS}, S = 0)$$

Маловероятно, чтобы Fe^{2+} было в низкоспиновом состоянии, т.к. значение магнитного момента $5 \mu_B$ не согласуется с магнитными измерениями. В основном изомерный сдвиг в сульфидах меньше, чем в оксидах как для Fe^{3+} , так и для Fe^{2+} . Более того, четырехкоординатные комплексы показывает более низкий изомерный сдвиг, нежели шестикординатные [101].

(iii) Третья модель предполагает электронный обмен между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} .

$$\text{D1: } \delta \approx 0.41 \text{ мм/с}, \varepsilon \approx 0.64 \text{ мм/с} \quad \text{D2: } \delta \approx 0.276 \text{ мм/с}, \varepsilon \approx 0.314 \text{ мм/с}$$

Площадь, занимаемая дублетом D1 - 83%, а D2 - 14%. Дублет D2 с изомерным сдвигом $\delta \approx 0.276 \text{ мм/с}$ отвечает ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии. Можно предположить, что эта компонента соответствует ионам железа в наночастицах халькопирита CuFeS_2 находящимся в суперпарамагнитном состоянии. Слабый гистерезис, наблюдаемый в зависимости $M(H)$ наночастиц CuFe_2S_3 может возникать из-за примеси магнитных наночастиц халькопирита.

Изомерный сдвиг $\delta \approx 0.41 \text{ мм/с}$ слишком велик, чтобы соответствовать Fe^{3+} и слишком мал, чтобы отвечать Fe^{2+} . Однако, данное значение было обнаружено в мессбауэровских спектрах орторомбической фазы кубанита при комнатной температуре [40]. В этом соединении возникает электронный обмен между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} , что приводит к усредненному (между этими ионами) значению изомерного сдвига (около 0.5 мм/с).

Согласно структурным данным расстояние между ионами Fe в орторомбической структуре кубанита равно $2.8 \text{ \AA}$ [36]. Однако, в кристаллической структуре изокубанита расстояние между атомами металла существенно выше - $3.75 \text{ \AA}$, когда они занимают 4с положения. Очевидно, что при этом маловероятен электронный обмен между ионами железа. Однако в работе Жиманского [37] было оказано, что кроме основных позиций металла 4с ($1/4 1/4 1/4$) в

структуре изокубанита могут появляться кристаллографически эквивалентные энантиомерные узлы (зеркально отраженный изомер) $4d$ ($3/4^3/4^3/4$) (см. рисунок 42в).

В каждой из этих позиций $4c$ и $4d$ расстояние между ионами металла велико (около $3.75 \text{ \AA}$) и электронного обмена между Fe^{3+} и Fe^{2+} быть не должно. Однако на стыке этих узлов могут возникать соседние пары металла на расстоянии $2.65 \text{ \AA}$, благоприятном для электронного обмена. Вероятность появления узлов типа $4d$ зависит от условий синтеза образца, в частности, Жиманский [37] нашел, что атомы металла заполняют $4c$ узлы на 91% и $4d$ узлы на 9%.

Если учесть особенность пространственной группы $F\bar{4}3m$, что ионы меди и железа распределяются по узлам случайным образом, маловероятно, чтобы реализовывалась ситуация, когда ионы железа находятся в соседних узлах $4c$ и $4d$.

Наши оценки показывают, что если бы между ионами железа существовал электронный обмен, то теоретическое значение магнитного момента составляло бы $1 \mu_B$ при условии антиферромагнитного взаимодействия между ионами в высокоспиновых состояниях. Согласно магнитным измерениям магнитный момент должен составлять около $3 \mu_B$ на формульную единицу, что не согласуется с этой моделью. Более того, появление электронного обмена требует регулярного расположения соседних пар ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , что противоречит хаотическому распределению ионов металла в решетке изокубанита, известному из структурных данных [32]. Таким образом, маловероятно, что существует электронный обмен между ионами железа в изокубаните.

В процессе обработки спектров среднее квадратичное отклонение χ^2 для каждой модели составило 1.278, 1.206 и 1.139 соответственно. Эти значения близки, и нельзя отдать предпочтение какой-либо модели только на основании значения среднеквадратичного отклонения. Учитывая вышеприведенные аргументы, наиболее правдоподобной является модель (ii). Согласно этой модели в изокубаните ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии ($S = 5/2$), а ионы Fe^{2+} в состоянии с промежуточным спином IS ($S = 1$).

4.7. Выводы по Главе 4

Результаты нашего комплексного исследования показали, что предложенный метод синтеза позволяет получать монодисперсные наноконпозиты, состоящие из наночастиц халькопирита CuFeS_2 и кубического изокубанита CuFe_2S_3 . Наноконпозиты имеют специфическую форму «кирпичиков», каждый из которых является монокристаллом и анизотропно ориентирован вдоль одного выделенного направления. Размеры нанокирпичиков халькопирита немного меньше, чем изокубанита и составляют 20-25 нм в длину и около 5-6 нм в высоту, против 35 нм и 8 нм соответственно для изокубанита CuFe_2S_3 . Нанокирпичики разделены друг от друга промежуточной средой, предположительно состоящей из поверхностно-активного вещества (октадециламин) и ацетата железа. Расстояние между нанокирпичиками несколько нанометров. Рентгеновская и электронная дифракция показала, что в каждом образце присутствует одна фаза (либо халькопирит, либо кубическая фаза кубанита). Средние размеры наночастиц варьируются от 5 до 38 нм для разных образцов. Однако по ПЭМ изображениям высокого разрешения мы нашли, что формы и размеры кирпичиков одинаковые. Это означает, что степень агрегирования наночастиц в образцах различная. Также отметим, что основываясь только на результатах рентгеновской и электронной дифракции нельзя исключить одновременное сосуществование фаз халькопирита и изокубанита в образце, и помощь мессбауэровской спектроскопии здесь является решающей.

Магнитные измерения указали на антиферромагнитную структуру халькопирита и обнаружили появлений небольшой ферромагнитной компоненты ниже 60 К. По положению максимумов на кривых ZFC магнитной восприимчивости определены температуры блокирования $T_B \approx 20$ и ≈ 60 К для наночастиц халькопирита размером 37 и 4.7 нм, соответственно, что указывает на суперпарамагнитные свойства наночастиц CuFeS_2 . Магнитные аномалии на кривых ZFC намагниченности при низкой температуре могут быть связаны с появлением магнитного момента на ионах меди.

Мессбауэровские спектры (рисунок 46) указывают, что только около 50% атомов железа относятся к магнитной фазе халькопирита. Остальное железо является немагнитным и может находиться либо в γ - фазе халькопирита либо в фазе изокубанита.

В наночастицах изокубанита CuFe_2S_3 зависимости $M(T)$ хорошо аппроксимируются законом Кюри-Вейсса. Рассчитанное значение магнитного момента составляет $2.98 \mu_B$ и $2.78 \mu_B$ для образцов 5 нм и 38 нм на формульную единицу соответственно. Эти значения существенно ниже, чем найденные методом нейтронной дифракции для орторомбической фазы кубанита. Парамагнетизм кубической фазы объясняется отсутствием упорядоченного расположения атомов Fe в кристаллической структуре.

По данным мессбауэровской спектроскопии образцы наночастиц изокубанита CuFe_2S_3 практически однофазны и содержат лишь 3% примесной фазы ацетата железа, который был использован при синтезе. В спектрах образца, синтезированного при 320°C , наблюдается сильное уширение линий магнитных компонент, связанное с суперпарамагнитным поведением частиц малого размера. Это подтверждается и магнитными измерениями.

Из мессбауэровских исследований (рисунок 47) удалось установить, что в наночастицах изокубанита отсутствует электронный обмен между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} (в отличие от орторомбического кубанита). Также показано, что ионы Fe^{2+} находятся в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$), что во многом определяет необычные магнитные свойства изокубанита. Эффективный магнитный момент наночастиц изокубанита, рассчитанный в рамках ионной модели коррелируют с найденным в магнитных измерениях.

Показано, что предложенный метод синтеза позволяет получать монодисперсные наноконпозиты, состоящие из наночастиц халькопирита и изокубанита. Такие наноструктуры могут найти применение в спин-вентильных магниторезистивных устройствах.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА NiAs. ПИРРОТИН FeS И ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ С ДОПИРОВАНИЕМ Cr

5.1. Структурные особенности и свойства сульфидов железа с кристаллической структурой типа NiAs

В последнее десятилетие энергонезависимая память на основе фазового перехода (PCM – Phase Change Memory) получила новый виток развития [154–156]. Ведущие мировые производители, такие как Intel, Samsung, Micron, Ovonyx ведут разработки подобных устройств. Основными преимуществами PCM памяти по сравнению с FLASH является долговечность, дешевизна, низкое энергопотребление, скорость чтения/записи. В случае успеха, этот тип памяти может заменить знакомую всем FLASH. PCM память сочетает в себе свойства основных видов памяти (FLASH, EEPROM и DRAM) и поэтому может стать универсальной для компьютеров и устройств хранения данных.

Сульфиды железа с катионными вакансиями Fe_{1-x}S обладают интересными магнитными свойствами, которые могут использоваться в устройствах с энергонезависимой памятью [6]. Одной из особенностей данного соединения является обратимый переход между ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием при соответствующих условиях охлаждения и нагрева. Этот эффект может лечь в основу энергонезависимой РМС памяти, что вызывает интерес к данному соединению.

Соединения состава Fe_{1-x}S с $0 \leq x \leq 0.125$ начиная с стехиометрического гексагонального троилита с $0 \leq x \leq 0.05$ и заканчивая моноклинным Fe_7S_8 ($x = 0.125$) обладают кристаллической структурой типа NiAs и принадлежат к так называемой группе пирротинов [25,157]. Кластеризация атомов Fe в троилите и упорядочение катионных вакансий и атомов Fe в составах с большей концентрацией вакансий приводит к появлению сверхструктур. Троилит имеет 2C сверхструктуру типа NiAs с параметром гексагональной решетки $a = \sqrt{3}A$, $c = 2C$,

где A и C соответствующие оси исходной ячейки NiAs. Появление вакансий понижает симметрию системы от гексагональной до моноклинной.

Моноклинный пирротин Fe_7S_8 имеет $4C$ сверхструктуру типа NiAs. Ее элементарную ячейку можно представить как структуру, в которой на каждые 8 ячеек FeS отсутствует один атом Fe [157–159]. Это слоистая структура, где слои содержащие вакансии по железу разделены от слоев без вакансий слоями атомов S. Магнитные свойства соединений Fe_{1-x}S сильно зависят от состава и температуры [159–163]. В работе [7] было обнаружено, что при $T=370$ К перераспределение вакансий в Fe_{1-x}S нанодисках приводит к изменению типа сверхструктуры, росту намагниченности и необратимому магнитному переходу в Fe_{1-x}S нанодисках.

В научной литературе много уделялось внимания свойствам соединений со структурой типа NiAs с частичным замещением катионов на другой атом, например Cr. В тонких пленках немагнитного ZnO добавление Cr приводит к появлению магнетизма, и намагниченность растет с ростом концентрации Cr [164]. Также ферромагнетизм появляется в $\text{Be}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Te}$ начиная с концентрации хрома $x = 0.13$ [165]. Увеличение количества хрома в 2 раза ведет к росту критической температуры от 175 К до 250 К в этом соединении. В селениде железа $\beta\text{-Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Se}_{1.28}$ с аналогичной структурой увеличение концентрации атомов Cr приводит к уменьшению типа сверхструктуры ($4C \rightarrow 3C$) и сильным изменениям магнитных свойств при 300 К [166]. В частности, происходит заметное уменьшение намагниченности насыщения, рост коэрцитивной силы и отношения M_r/M_s . У этого соединения есть потенциал для использования в спин-зависимых устройствах.

В результате обзора литературы выяснилось, что лишь несколько работ было уделено эффектам допирования хромом сульфида FeS при низких и высоких температурах [167,168]. Поэтому изучения этого эффекта в значительной степени актуально.

5.2. Синтез наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$

В нашей работе наночастицы сульфида железа допированные хромом $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) были синтезированы методом термического разложения смеси метал-oleyламинового (FeCr-OLA) комплекса и сера-oleyламинового (S-OLA) комплекса в трехгорлой колбе, оборудованной входным отверстием для газа (аргона), холодильником, магнитной мешалкой, термопарой и нагревающей оболочкой. Комплексы S-OLA были получены в ходе реакции 4 ммоль тиомочевины растворенной в 10 мл оleyламина (OLA) при 180°C в атмосфере аргона. Затем смесь охлаждалась до комнатной температуры. Комплексы FeCr-OLA были получены при растворении $2(1-x)$ ммоль $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(2x)$ ммоль $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл OLA при 150°C . Затем в смесь впрыскивались S-OLA комплексы и она нагревалась до 180°C в течение 2 часов. Потом производился дальнейший нагрев до 280°C и рефлюкс в течение 2 часов. После этого смесь охлаждалась до комнатной температуры, добавлялся гексан и черное вещество осаждалось и отделялось центрифугированием.

5.3. Электронная микроскопия

Микроскоп TecnaiG2 F20, FEG-TEM, PhilipsCo.Ltd. с ускоряющим напряжением 200 кВ использовался для получения ПЭМ изображений. Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия показали, что наночастицы $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ имеют в основном плоскую гексагональную форму пластин. Характерные размеры пластин 800 – 1000 нм в поперечнике и 20 – 40 нм толщина. Электронная дифрактограмма показывает (рисунок 48e), что такая гексагональная пластина является монокристаллом.

5.4. Рентгеновская дифракция

Кристаллическая структура изучалась методом порошковой рентгеновской дифракции. Как показано на рисунке 49 для всех образцов $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ с концентрацией хрома $0 \leq x \leq 0.15$. все рефлексy можно соотнести

кристаллической структуре типа NiAs (пр.гр. $P6_3/mmc$). Оценка размеров по формуле Шеррера дает средний размер 26 -34 нм

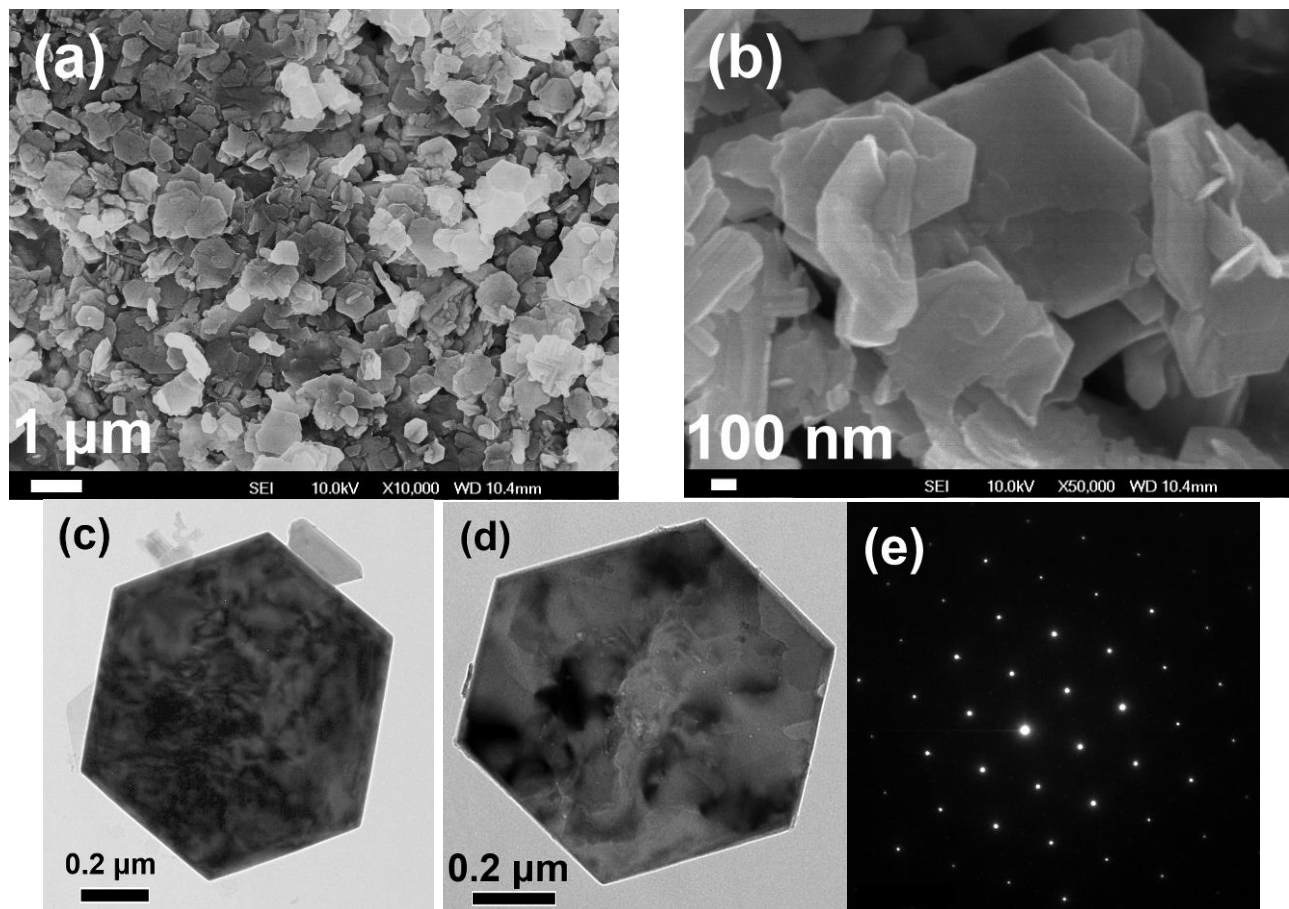


Рисунок 48. СЭМ (a, b) и ПЭМ (c, d,) изображения наночастиц $\text{Fe}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{S}$. (e) Электронная дифракция наночастицы.

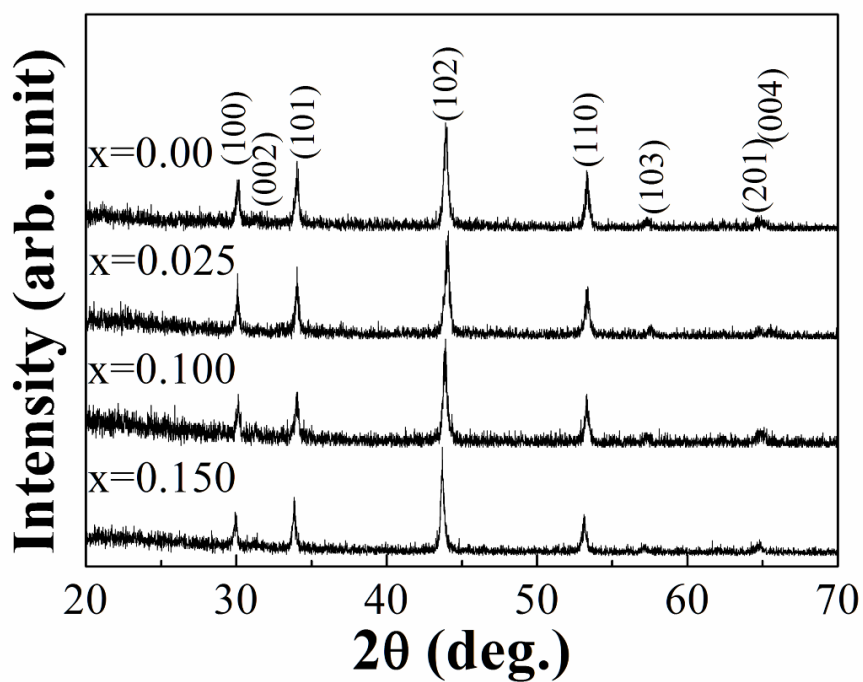


Рисунок 49. Рентгенограмма исследуемых наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$.

5.5. Магнитные свойства

Были проведены измерения намагниченности наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ в зависимости от температуры в диапазоне 5 - 390 К (рисунок 50а) и приложенного магнитного поля до 50 кЭ (рисунок 50б)

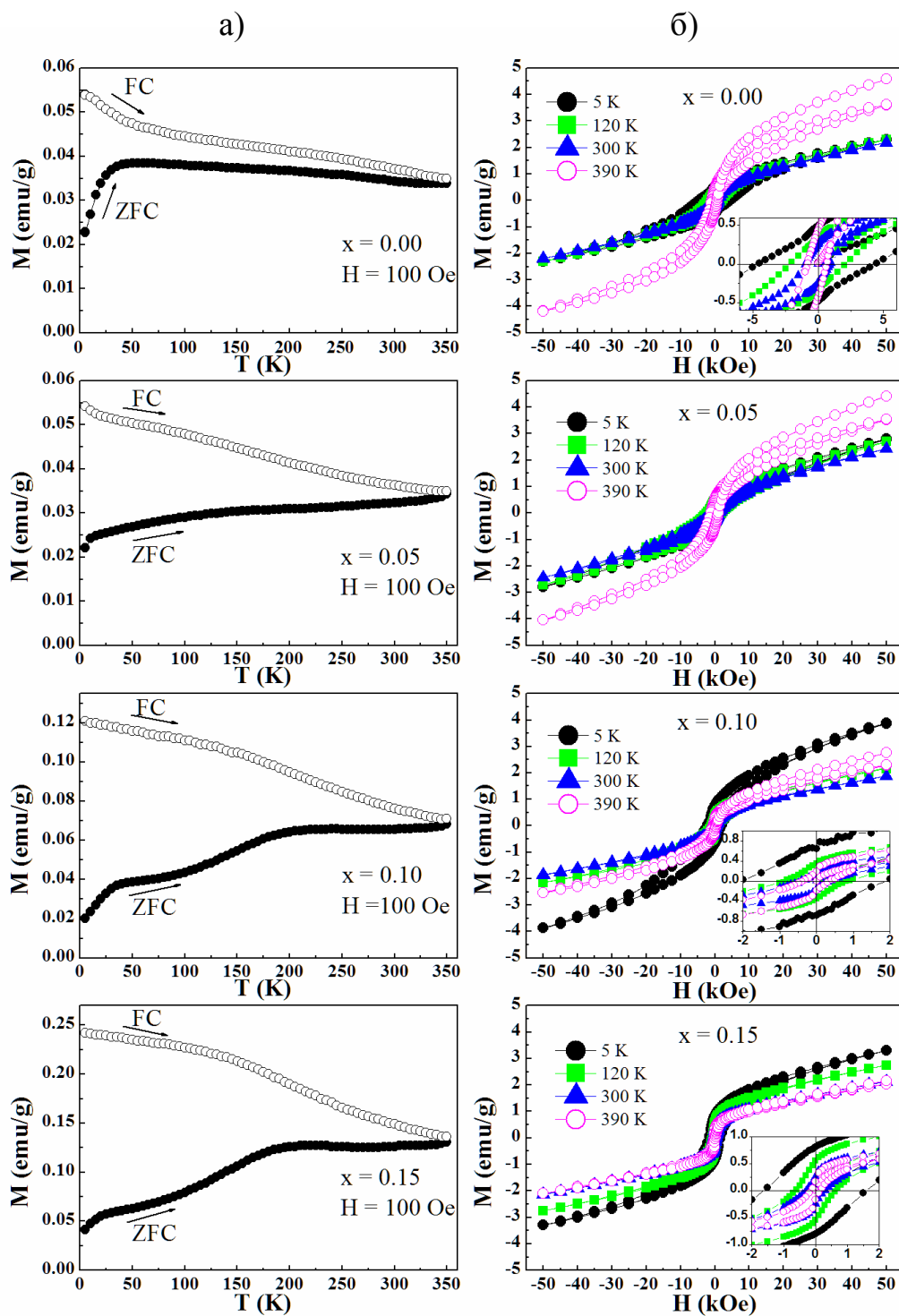


Рисунок 50. Зависимость намагниченности наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ от температуры (слева) и от внешнего магнитного поля (справа).

По поведению кривых FC и ZFC, на графиках зависимости намагниченности от температуры видно, что с увеличением концентрации хрома усиливается магнитное взаимодействие между частицами. Кривые FC и ZFC наиболее сильно «разделены» для образца $\text{Fe}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{S}$. Скорее всего, атомы хрома занимают вакантные узлы в кристаллической решетке. Обнаружено, что при 5 К значение намагниченности на кривой FC у образца с $x=0.15$ в 4.5 раза больше, чем у недопированного образца ($x = 0.00$). Причиной этому может быть либо перестройка вакансий, либо антиферромагнитное взаимодействие между атомами Fe и Cr в c плоскости.

Изменение концентрации хрома в образцах также сказывается и на поведении полевых зависимостей намагниченности $M(H)$. Во всех образцах $M(H)$ не достигает насыщения даже в поле 50 кЭ. В недопированном и слабодопированном образце вплоть до температуры 350 К намагниченность стабильна, а затем наблюдается резкий скачок при 370 К. Этот эффект был обнаружен в других работах и объяснялся перестройкой катионных вакансий [7,168–170]. В образце с $x = 0.15$ такого эффекта не наблюдается вплоть до 390 К. По-видимому, здесь не происходит перестройки катионных вакансий. Во всех образцах зависимости $M(H)$ имеют вид характерный для ферримагнетика. В структуре пирротина магнитные моменты атомов железа упорядочены ферромагнитно в (ab) плоскости, однако моменты в соседних плоскостях упорядочиваются антиферромагнитно при их трансляции вдоль оси c . Поэтому наличие вакансий в слоях приводит к появлению ферримагнетизма в образце в целом. Наши исследования показывают, что с увеличением концентрации Cr намагниченность наночастиц растет, в то время как коэрцитивная сила уменьшается (рисунок 51).

Таким образом, допирование хромом больше 15% приводит к сильному изменению магнитных свойств наночастиц.

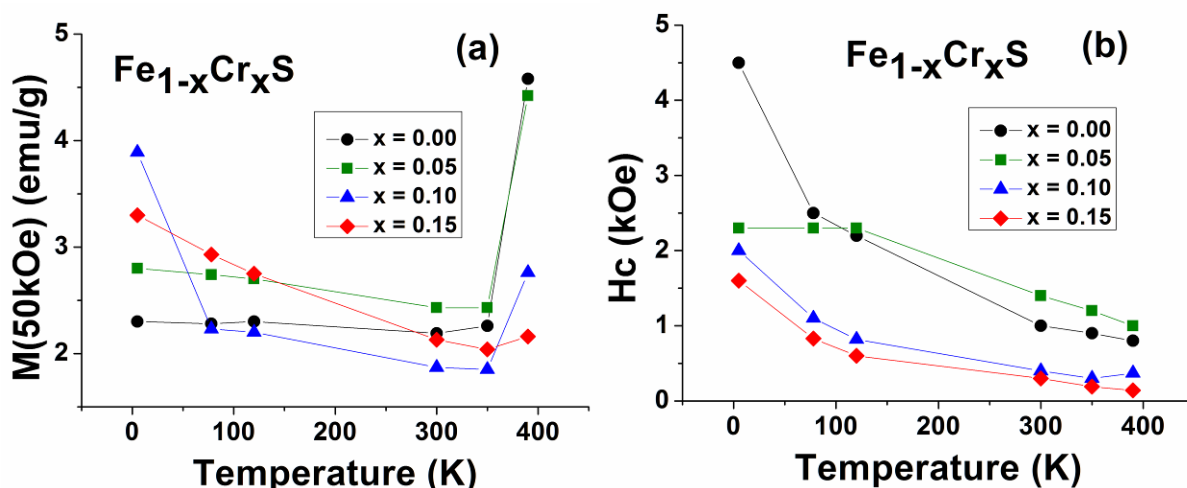


Рисунок 51. Зависимость $M(50\text{kOe})$ от температуры (a) и зависимость коэрцитивной силы от температуры (b). Сплошные линии проведены для удобства восприятия.

5.6. Электронные и магнитные свойства по данным мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровские спектры наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ при комнатной температуре представлены на рисунке 52. На всех спектрах присутствует магнитное расщепление, это говорит о том, что большинство ионов железа находятся в магнитоупорядоченном состоянии во всех образцах. Слабо интенсивный дублет в центре спектра с параметрами изомерного сдвига $\delta = (0.32 - 0.34)$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta = 0.55-0.67$ мм/с соответствует ионам Fe^{3+} . Площадь этого дублета 5 – 9% от всего спектра, т.е. 5-9% ионов железа в образце находятся в парамагнитном состоянии. По-видимому, эта компонента отвечает примеси оксида, образовавшегося на поверхности малых частиц.

Форма линий магнитного спектра говорит о наличии нескольких компонент, отвечающих различным неэквивалентным состояниям ионов железа. Обработка спектра показала наличие четырех магнитных компонент в спектре. Эти компоненты имеют близкие значения изомерного сдвига $\delta = (0.65 - 0.71)$ мм/с, что соответствует двухвалентным ионам железа в высокоспиновом состоянии и указывает на большую ковалентность химической связи железа с серой Fe-S.

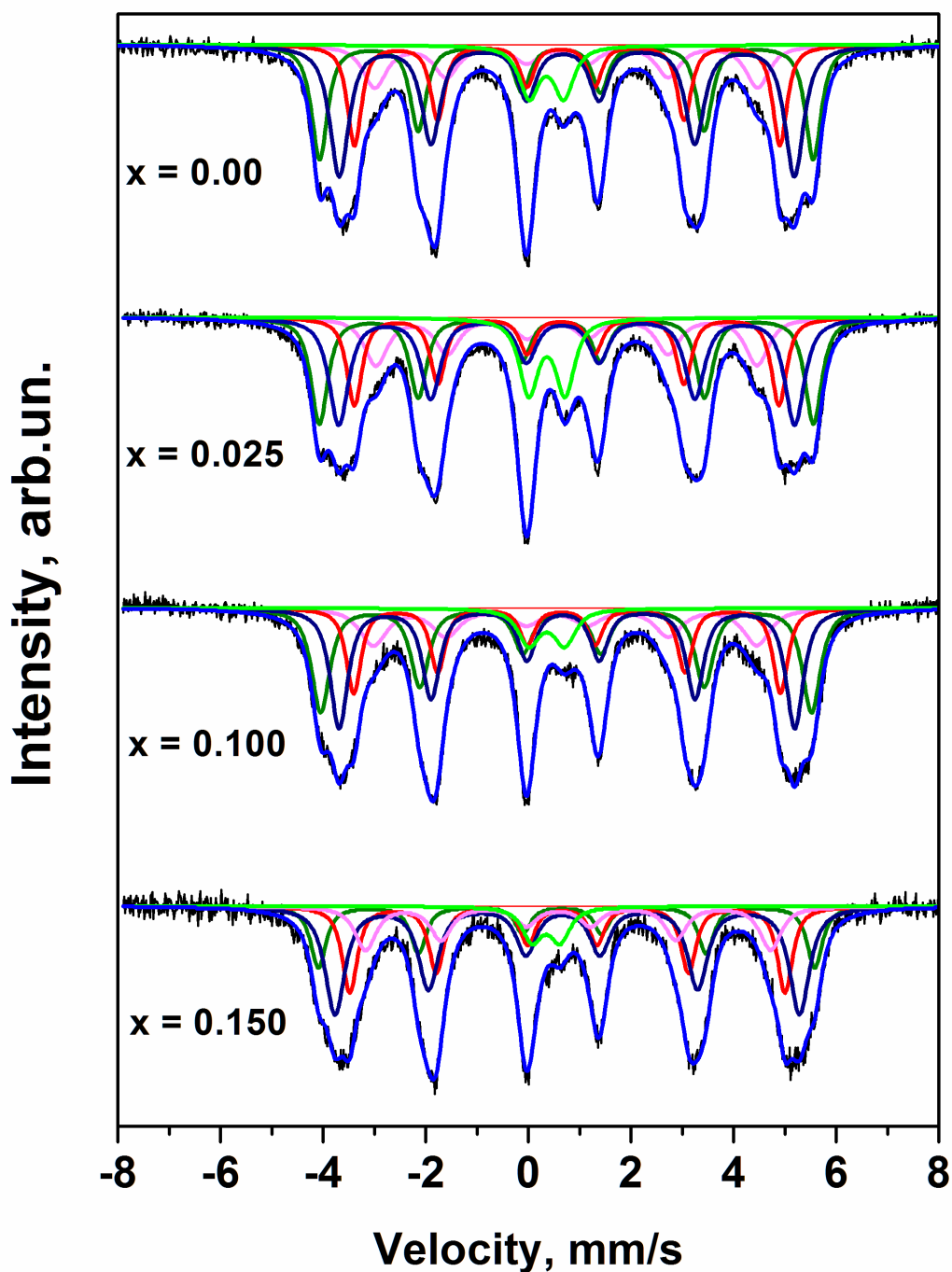


Рисунок 52. Мёссбауэровские спектры наночастиц $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ при комнатной температуре.

Значения сверхтонкого магнитного поля на ядре железа у этих четырех компонент они сильно отличаются. В образце наночастиц без Cr ($x = 0.00$) это поле для узлов типа 1, 2, 3, 4 соответственно равно 299, 275, 257 и 232 кЭ. Такие же значения полей были найдены в наночастицах пирротина Fe_{1-x}S в работах [7,170]. Различные значения поля H_{hf} в неэквивалентных узлах соответствуют ионам железа, которые имеют в ближайшем окружении разное число вакансий □

и магнитных ионов. При этом возможно несколько видов магнитных взаимодействий (рисунок 53): прямое взаимодействие Fe-Fe, суперобменное взаимодействие Fe-S-Fe J_i и самое сильное J_{eff} антиферромагнитное взаимодействие между слоями посредством Fe-S-Fe связей (угол между связями 129°) [7]. Появление вакансий влияет на все эти взаимодействия, но наиболее чувствительным и ответственным за магнитное упорядочение является антиферромагнитное взаимодействие между слоями J_{eff} [7]. Было показано, что узлы типа 1 присутствуют в слоях с вакансиями, а все остальные положения расположены в слоях железа без вакансий.

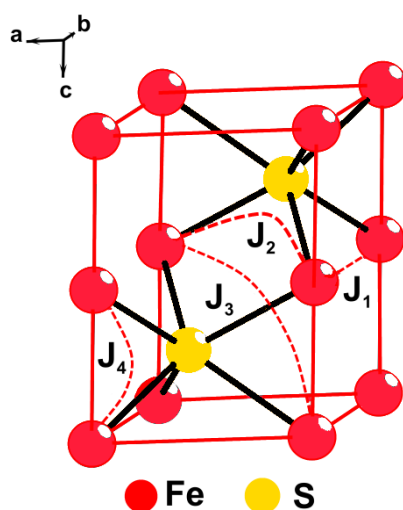


Рисунок 53. Элементарная ячейка Fe_{1-x}S и возможные типы обменных взаимодействий между атомами железа. Прямое Fe-Fe взаимодействие и суперобменное Fe-S-Fe взаимодействия в плоскости (J_1 и J_2), с углом обменной связи 90° . Два типа суперобменных взаимодействий Fe-S-Fe между слоями J_3 и J_4 с углом обменной связи 129° и 62° , соответственно. Взаимодействие J_3 является наиболее сильным.

Таблица 10. Сверхтонкое магнитное поле на ядре железа H_{hf} для различных неэквивалентных положений ионов Fe и площадь соответствующей компоненты S.

Compound Fe _{1-x} Cr _x S	H_{hf} (1) kOe / S(1) %	H_{hf} (2) kOe / S(2)%	H_{hf} (3) kOe / S(3)%	H_{hf} (4) kOe / S(4) %
x = 0.00	298.8 / 27.3	275.4 / 36.7	257.4 / 21.1	231.7 / 14.9
x = 0.025	299.0 / 28.3	275.9 / 33.0	257.0 / 21.2	230.6 / 17.5
x = 0.100	297.0 / 30.4	275.7 / 33.5	258.3 / 20.3	232.1 / 15.8
x = 0.150	300.4 / 17.9	281.1 / 40.2	263.4 / 24.7	245.2 / 17.2

Мы установили, что с увеличением концентрации атомов хрома с $x = 0.00$ до $x = 0.10$ сверхтонкие параметры, такие как δ и H_{hf} практически не меняются. (таблица 10). Соотношение площадей разных компонент, также сохраняется. Следовательно, можно полагать, что увеличение концентрации атомов хрома до 10% не вносит значимого влияния в упорядочение вакансий и магнитные свойства пирротина $Fe_{1-x}S$. С другой стороны, при $x = 0.15$ значение H_{hf} остается неизменным для узлов типа 1 и заметно увеличивается для всех остальных компонент. В частности поле для узлов 2 и 3 возрастает на 5-6 кЭ, а для узлов 4 на 13 кЭ. Заселенность этих узлов также растет на 3-4% каждая (в узлах 2, 3 и 4) и заметно уменьшается на 12% для узлов типа-1.

Учитывая, что узлы типа-1 находятся в слоях с вакансиями $\square$, а узлы остальных типов в слоях без вакансий, подобное поведение мёссбауэровских спектров указывает на то, что атомы Cr предпочитают заполнять вакантные узлы в соответствующих слоях. Это приводит к перераспределению вакансий и к появлению нового типа магнитных взаимодействий Fe-S-Cr. Возможно увеличение H_{hf} на 14кЭ как раз показывает, что вместо Fe-S- $\square$ появляются взаимодействия Fe-S-Cr.

5.7. Выводы по Главе 5

В последние годы энергонезависимая память на основе фазового перехода (PCM) рассматривается как дешевая, производительная и универсальная замена общераспространенной флеш-памяти. Как правило, в основе этого типа памяти заложен обратимый фазовый переход кристалл – аморфное тело в халькогенидах ($Ge_2Sb_2Te_5$ или допированный Ag– или In– Sb_2Te) под действием электрического тока. Однако, в 2006 году в работе [6] было показано, что в сульфиде железа FeS при определенных условиях охлаждения и нагрева возникает обратимый переход между ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием, вызванный упорядочением вакансий. В свете возможности применения данного соединения в PCM памяти, представляет интерес изучение его структурных и магнитных свойств. Результаты наших исследований вносят существенный вклад в

понимание процессов, происходящих при перераспределении вакансий в таких материалах.

Наночастицы $\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ ($0 \leq x \leq 0.150$) были изучены с помощью порошковой рентгеновской дифракции, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, электронной дифракции, магнитных измерений в диапазоне температур 5 – 390 К и методом мёссбауэровской спектроскопии. Исследования показали, что наночастицы имеют плоскую форму гексагональных пластин с поперечным размером до 1 мкм и толщиной 30 – 40 нм. Каждая такая пластина является монокристаллом с кристаллической структурой типа NiAs (пр.гр. $R\bar{6}_3/mmc$) для всех концентрации хрома до $x = 0.150$. При 15% допировании Cr пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением катионных вакансий. Данные мёссбауэровской спектроскопии указывают, что ионы железа находятся либо в состоянии Fe^{2+} , либо $\text{Fe}^{2.5+}$ и занимают четыре неэквивалентных положения с различным количеством катионных вакансий в ближайшем окружении. Установлено, что в наночастицах вакансии образуют сверхструктуры типа $2C$, либо смесь $2C$ и $3C$. Атомы Cr занимают положения в слоях с вакансиями. Возникающее при этом Fe-S-Cr обменное взаимодействие между соседними слоями вместе с Fe-S-Fe и Fe-S-□ (□ – вакансия) взаимодействиям значительно изменяет магнитные свойства наночастиц пирротина.

Таким образом, при разработке устройств микроэлектроники на основе сульфида железа FeS необходимо учитывать, что допирование хромом эффективно влияет на магнитные свойства материала.

ГЛАВА 6. МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ОБОЛОЧКАХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОКАПСУЛ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

6.1. Особенности свойств и область применения

Магнитные наноструктуры имеют огромный потенциал применения в устройствах с высокой плотностью хранения информации, магнитных головках в приборах записи информации, в спинтронике, сенсорах и др. [79,171]. В последние десятилетия много внимания стало уделяться применению магнитных наноструктур в биологии и медицине. Главным образом это относится к адресной доставке лекарств [89], к лечению методом гипертермии [88], магнитной резонансной томографии (в качестве среды контраста) [92], сепарации биохимических продуктов [172], к манипулированию геном и иммунологическому анализу [173].

Полиэлектролитные капсулы, приготовленные по технологии «слой за слоем» имеют широкую перспективу в адресной доставке лекарств [174,175]. Один из самых простых способов управления этим капсулами – это с помощью внешнего магнитного поля. Для этого их оболочки модифицируют магнитными наночастицами, что в принципе позволяет доставить капсулы с лекарством непосредственно в инфицируемую область живого организма. Для применения магнитных наночастиц в адресной доставке лекарств они должны удовлетворять целому ряду жестких условий: быть не токсичными, химически стабильными и биосовместимыми с клетками и тканями всего организма. Особая проблема состоит в возможном агрегировании наночастиц, которое препятствует необходимому удалению наночастиц из организма после их терапевтического действия.

Наночастицы оксидов металлов (особенно магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) интенсивно изучались [176,177] и являются основными кандидатами для применения в различных областях биологии и медицины,

включая и адресную доставку лекарств. Существует много способов модифицирования оболочек микрокапсул, но химическим методам уделено не так много внимания [16][179]. Поэтому изучение свойств таких микрокапсул с наночастицами в оболочках представляет большой интерес.

Кристаллические структуры магнетита и маггемита по своим параметрам близки, и разделить эти фазы на рентгеновской дифрактограмме довольно сложно. Стехиометрический магнетит Fe_3O_4 , как и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, имеет кубическую плотноупакованную структуру типа шпинели с параметром ячейки 8.396–8.400 Å [180,181]. Элементарная ячейка маггемита чуть меньше (8.33–8.34 Å) из-за образования катионных вакансий и меньшего размера ионов Fe^{3+} по сравнению с ионами Fe^{2+} [180,182].

6.2. Синтез полимерных капсул и наночастиц

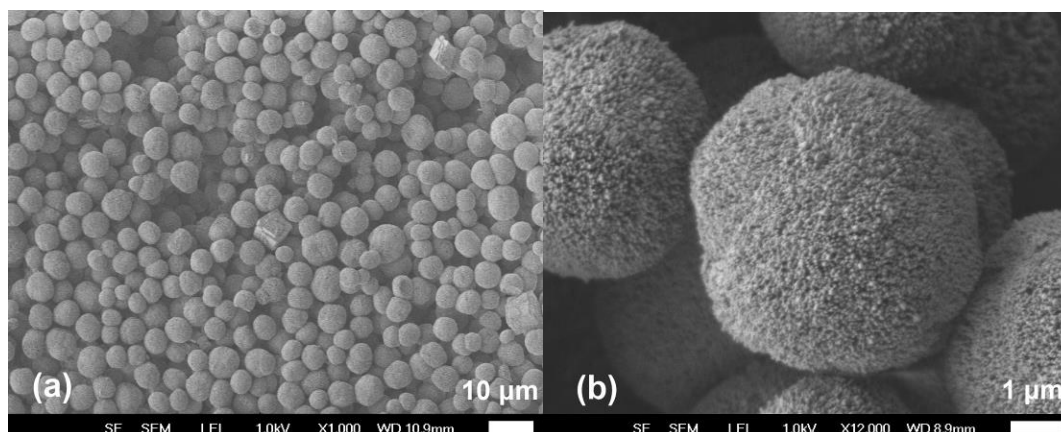


Рисунок 54. Изображение сферических частиц CaCO_3 используемых при получении микрокапсул.

В нашей работе полые микрокапсулы, состоящие из полиэлектролитов (поли – л – лизин (PLL) и соль декстран сульфата натрия (DS)) были получены следующим образом. Сферические частицы карбоната кальция CaCO_3 размером 5 – 6 мкм (рисунок 54) использовались в качестве ядра микрокапсул. Они были приготовлены методом, описанным в работе [183]. Полимерные капсулы были синтезированы по технологии осаждения «слой за слоем». Растворы полимеров с

концентрацией 2 мг/мл, NaCl с концентрацией 11.7 мг/мл и частицы CaCO_3 смешивались для получения микрокапсул. Полимеры (PLL) и (DS) имея разную электроотрицательность чередуясь слоями осаждались на частицах CaCO_3 . Затем смесь промывалась в деионизованной воде для удаления избытка полиэлектролитов. Для удаления ядра капсул использовалась этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA). Схема получения микрокапсул указана на рисунке 55.

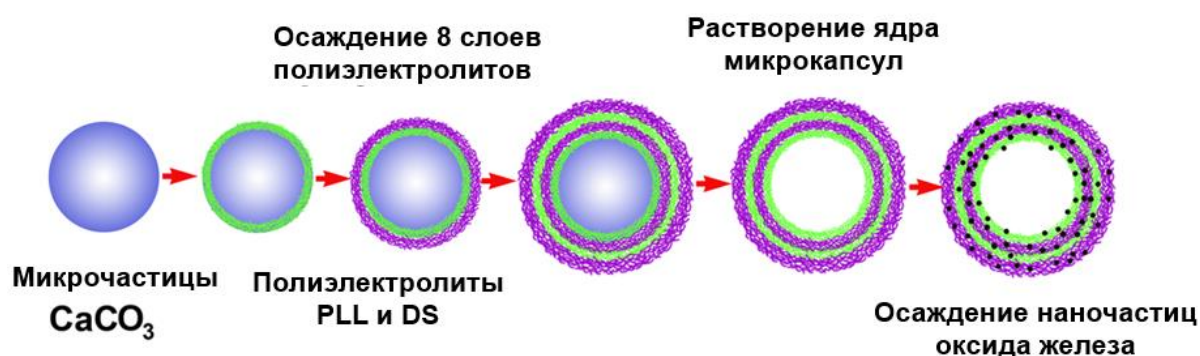
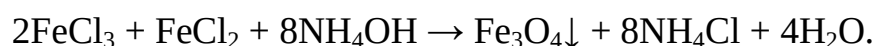


Рисунок 55. Схема получения полимерных капсул.

Магнитные наночастицы были синтезированы *in situ* в оболочках микрокапсул по методу Элмора [184,185] (химическая реакции осаждения оксида железа):



0.15 моль/л FeCl_2 , FeCl_3 и суспензия полых микрокапсул были смешаны в реакционном сосуде. Затем сосуд был поставлен на водяную баню, нагретую до 37 °С. При этом производилось перемешивание с помощью магнитной мешалки. Затем в смесь добавлялось 0.75 мл 25 % раствора гидроксида аммония и все перемешивалось в течение 6 минут. После этого капсулы оксида железа промывались три раза в деионизованной воде и центрифугировались. Остатки нанокомпозита после центрифугирования были высушены с помощью лиофильной сушки.

6.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Для получения изображений использовался просвечивающий электронный микроскоп Tescan G230ST (FEI, US) и Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, Oregon, US). Изображения были получены при ускоряющем напряжении 300кВ (рисунок 56).

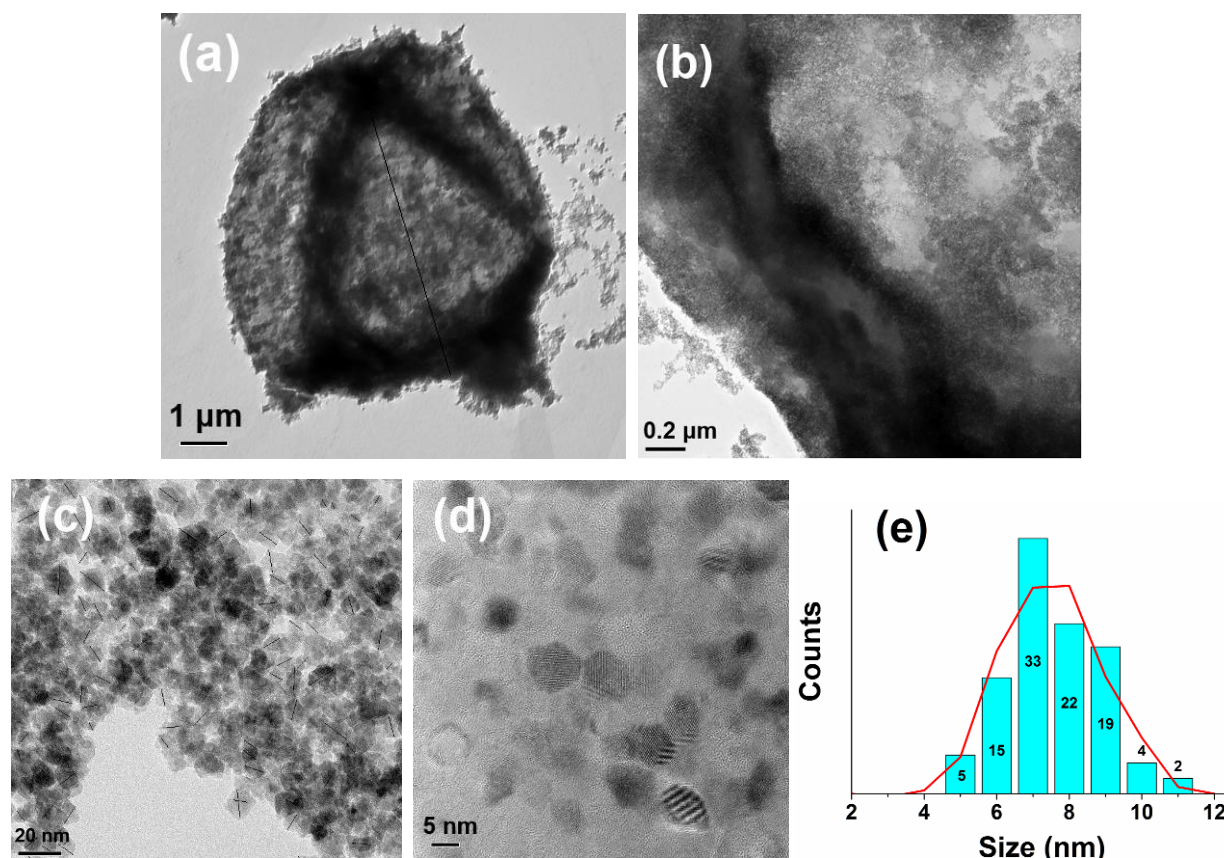


Рисунок 56. (a) – отдельная микрокапсула с наночастицами в оболочке, (b) – оболочка микрокапсулы, (c, d) – группа наночастиц оксида железа внутри капсулы, (e) – распределение наночастиц по размеру.

Установлено, что средний диаметр микрокапсулы составляет около 7 мкм, толщина оболочки варьируется от 0.2 до 1 мкм. Анализ областей внутри и снаружи оболочки показал, что в основном наночастицы находятся внутри, однако часть из них кластеризуется снаружи (рисунок 56b). Анализ микроскопических изображений высокого разрешения показывает, что в среднем наночастицы достаточно однородны по размеру и имеют форму многогранников. Средним размер наночастиц составляет 7.5 нм, и 90% частиц имеют размеры в пределах 6-9 нм. С помощью электронной дифракции (рисунок 57) были проведены тщательные исследования кристаллической структуры наночастиц.

Было проанализировано около 20 структурных карт соединений оксидов железа и несколько гидроксидов с соответствующей кубической структурой. Среди них наиболее подходящими оказались соединения Fe_3O_4 -магнетит, FeOOH – гидроксид железа (III), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -маггемит и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -гематит (таблица 11). Несмотря на то, что интенсивности дифракционных колец отличались значительно, межплоскостные расстояния в этих соединениях оказались довольно близкими, что затрудняло идентификацию этих фаз в образце. Поэтому для уточнения фазового состава использовалось изображение высокого разрешения (рисунок 58а).

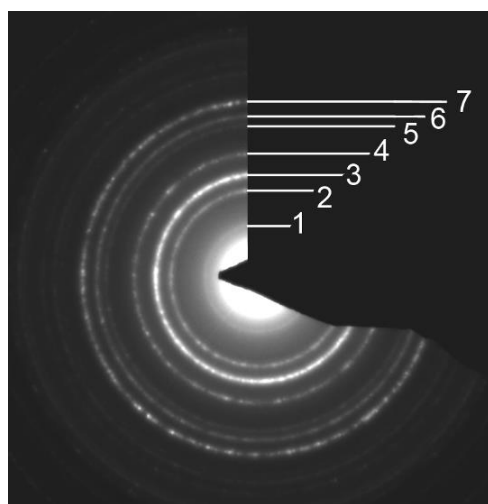


Рисунок 57. Электронная дифрактограмма исследуемых наночастиц.

Быстрое преобразование Фурье (БПФ), полученное из изображения индивидуальной частицы (рисунок 58b) сравнивалось с модельной дифрактограммой (рисунок 58c). В ходе этого анализа было установлено, что наиболее подходящими кандидатами являются гидроксид железа (III) (пр.гр $Fd\bar{3}m$, $a = 0.836$ нм) и маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (пр.гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 0.833$ нм). Остальные два соединения были отброшены ввиду несоответствия их модельной дифрактограммы и БПФ. Для дальнейшего уточнения было смоделировано ПЭМ изображения наночастиц с различными параметрами толщины и величины дефокусировки (рисунок 58d). Это позволило четко определить (рисунок 58e), что присутствие в наночастицах фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более вероятно, чем гидроксида железа (III) [185].

Таблица 11. Сравнительный анализ полученной дифрактограммы с данными для оксидов и гидроксида железа.

Sample			Fe ₃ O ₄ Magnetite <i>Fd 3m</i> [186]			α -Fe ₂ O ₃ Hematite <i>R3cH</i> [187]			γ -Fe ₂ O ₃ Maghemite <i>Fd 3m</i> [188]			FeO(OH) Iron(III) hydroxide <i>Fd 3m</i> [189]		
Ring, №	Intensity	d, Å	d, Å	Int	h k l	d, Å	Int	h k l	d, Å	Int	h k l	d, Å	Int	h k l
1	Low	4,99	4,84	8,1	1 1 1	3,68	28,9	1 0 2	5,89 4,81	3,1 3,6	1 1 0 1 1 1	4,83	0,8	1 1 1
2	Medium	3,08	2,96	28,1	2 2 0	2,7	100	1 0 4	3,73 3,41 2,95	8 3,9 35,4	2 1 0 1 1 2 2 2 0	2,96	27,4	0 2 2
3	High	2,63	2,53 2,42	100 8,2	1 1 3 2 2 2	2,52	73,7	1 1 0	2,63 2,52	2,9 100	3 1 0 1 1 3	2,52	60,3	1 1 3
4	Medium	2,18	2,1	20,6	4 0 0	2,29 2,21 2,07	2,1 18 1,9	0 0 6 1 1 3 2 0 2	2,41 2,31 2,22 2,09	4,1 1,1 1,3 17,3	2 2 2 3 2 0 3 2 1 4 0 0	2,09	60,5	0 0 4
5	Low	1,76	1,71	9,6	2 2 4	1,84	37,8	2 0 4	1,82 1,7	2,3 11,9	4 2 1 2 2 4	1,71	11,3	2 2 4
6	Medium	1,67	1,61	32,3	1 1 5	1,69 1,6	46,1 8,8	1 1 6 1 0 8	1,61	33,1	1 1 5	1,61 1,61	30,3 2,5	1 1 5 3 3 3
7	Medium	1,53	1,48 1,41	44,8 1,1	4 4 0 5 3 1	1,49 1,45	32,6 31,8	2 1 4 3 0 0	1,55 1,52 1,47	1,4 1,1 45	5 2 0 5 2 1 4 4 0	1,48	100	0 4 4

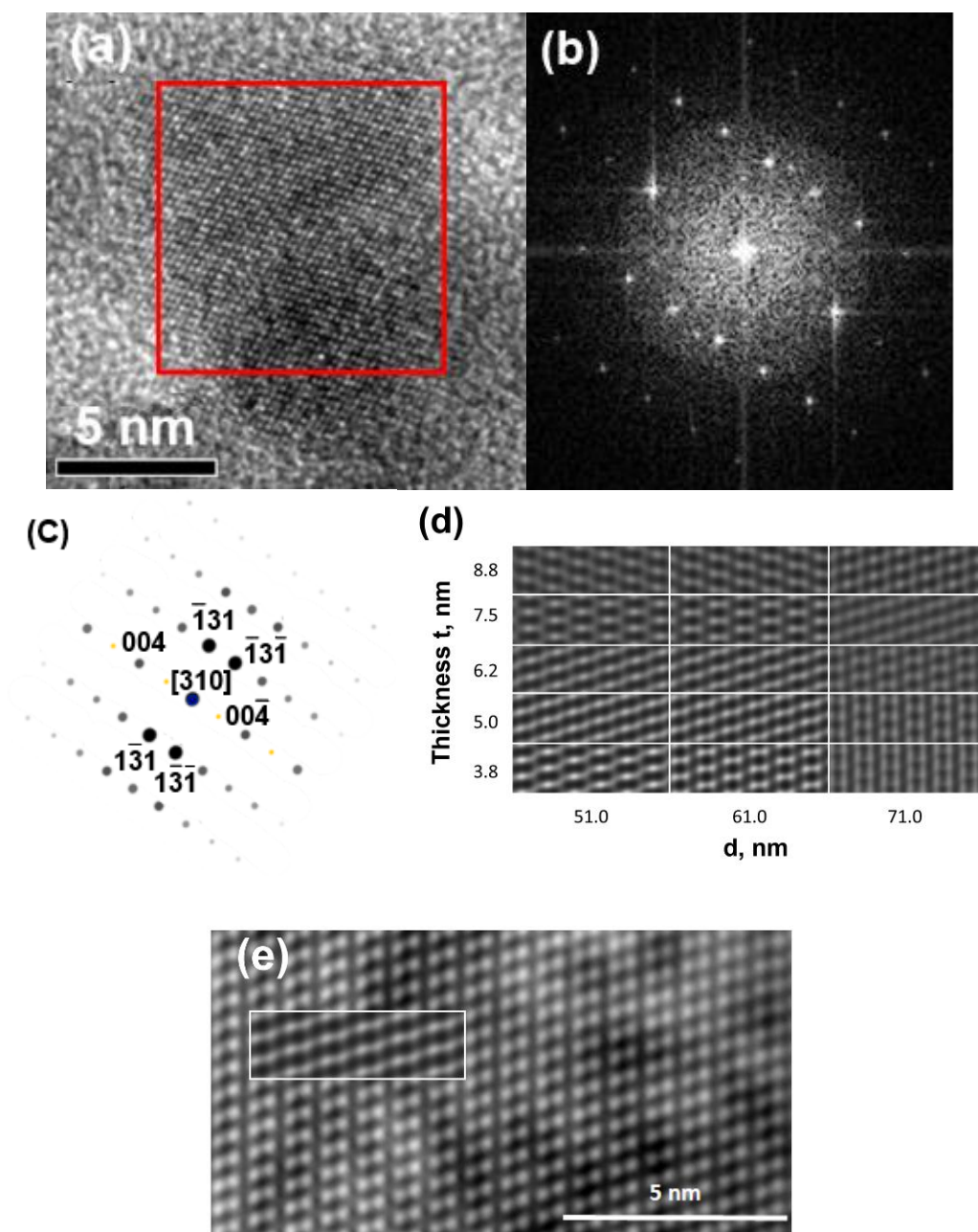


Рисунок 58. (а) – ПЭМ изображение высокого разрешения отдельной наночастицы, (b) быстрое преобразование Фурье выделенного участка (с) – смоделированная дифрактограмма в направлении $[310]$ (d) – расчетные изображения атомных слоев, показывающие эффекты толщины и дефокусировки линз в направлении $[310]$ (е) – увеличенное ПЭМ изображение наночастицы, на вставке расчетное изображение структуры $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

6.4. Рентгеновская дифракция

Кристаллическая структура наночастиц исследовалась также с помощью порошковой рентгеновской дифракции. Полученная рентгенограмма представлена на рисунке 59. Для аппроксимации пиков уточнение структуры производилось по методу Ритвельда с использованием функции псевдо-Войта.

Был получен R фактор 2.1 %. Все рефлексы отвечают кубической фазе со шпинельной структурой (пр. гр. $Fd\bar{3}m$). Параметр ячейки $a = 8.3545(3)$ Å. Средний размер кристаллитов, вычисленный по формуле Шеррера по уширению пиков в предположении сферической формы наночастиц составил $D = 12(1)$ нм. Учитывая агрегацию наночастиц, это значение коррелирует с данными просвечивающей электронной микроскопии.

В зависимости от метода приготовления катионные вакансии в маггемите могут быть распределены случайно или упорядоченно по октаэдрическим узлам шпинельной структуры [180,181,190,191]. Упорядочение вакансий приводит к появлению дополнительных пиков на рентгенограмме, в частности от плоскостей (110), (210) и (211) в области малых углов. Однако, в нашем случае эти пики не наблюдаются, что говорит о случайном распределении вакансий в маггемите. С другой стороны при малых углах фон достаточно высок и эти пики могут быть не видны из-за их малой интенсивности.

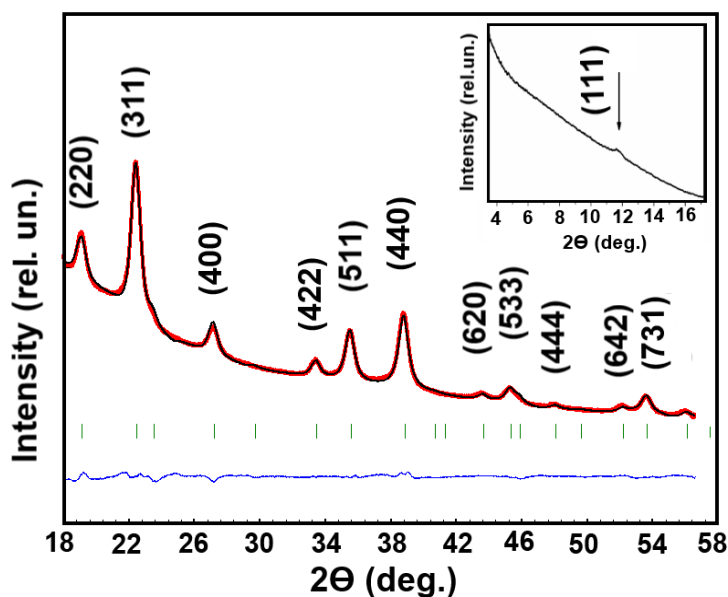


Рисунок 59. Рентгенограмма наночастиц оксида железа (черным). Красным - уточнение по методу Ритвельда. Синим – отклонение от экспериментальной зависимости.

6.5. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектр комбинационного рассеяния наночастиц, полученный с помощью лазера 473 нм показан на рисунке 60. В спектре четко видны три интенсивные фоновые моды колебаний с частотами в диапазоне 360-370, 505-515 и 690-710 см^{-1} . Эти моды колебаний также наблюдались в спектрах массивного и наноразмерного маггемита [192–194]. Три колебательные моды 365, 511 и 700 см^{-1} соответствуют T_{2g} , E_g и A_{1g} оптическим переходам в ионах железа. Значения колебательных частот могут незначительно изменяться в зависимости от условий синтеза, от размера частиц [195] и характера упорядочения вакансий в ячейке маггемита [192,193].

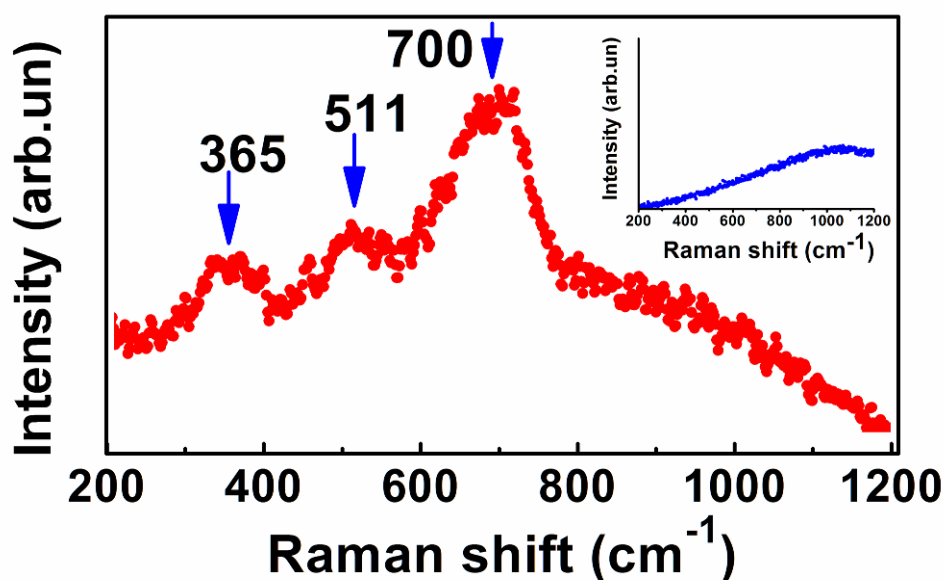


Рисунок 60. Спектр комбинационного рассеяния наночастиц. На вставке спектр полимерных микрокапсул.

В отличие от маггемита, в спектре комбинационного рассеяния магнетита наблюдается только одна мода на длине волны 670 см^{-1} (A_{1g}) [192]. Учитывая ширину моды при 700 см^{-1} в нашем спектре, нельзя исключить, присутствие моды магнетита при 670 см^{-1} . Однако преобладающей фазой по данным комбинационного рассеяния является $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит). Для контрольного измерения нами также был снят рамановский спектр полимерных микрокапсул. На вставке к рисунку 60 видно, что этот спектр имеет форму широкого фона и не перекрывается с линиями наночастиц.

6.6. Электронные и магнитные свойства по данным мёссбауэровской спектроскопии

Мёссбауэровские спектры наночастиц в полимерных капсулах были измерены в диапазоне температур 10 – 297 К и представлены на рисунке 61.

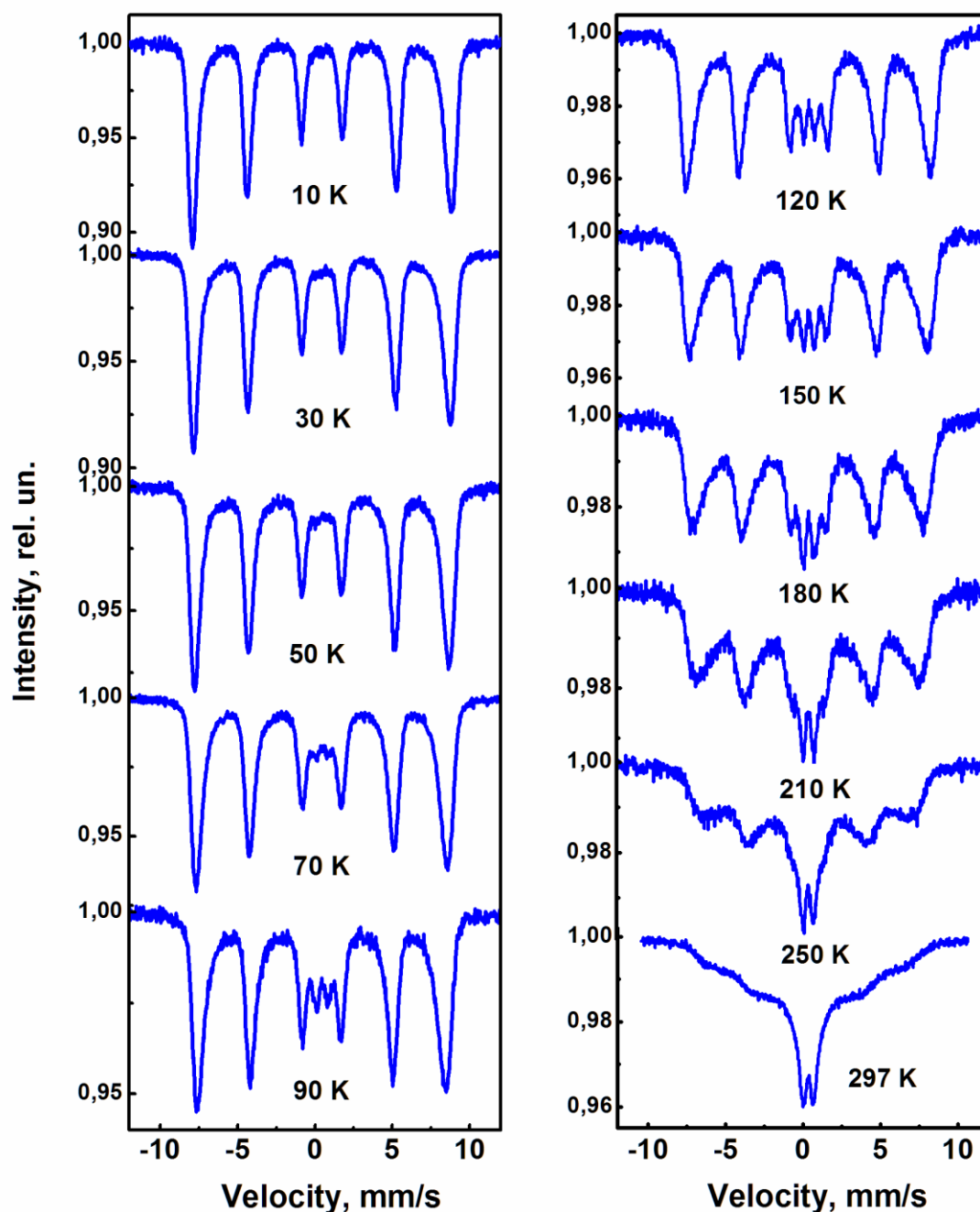


Рисунок 61. Мёссбауэровские спектры наночастиц в полимерных микрокапсулах.

При низких температурах в спектрах наблюдается сверхтонкое магнитное расщепление линий. Линии уширены и немного ассиметричны. При 10 К спектр

может быть обработан с помощью модели, состоящей из двух магнитных компонент, отвечающих А и В положениям ионов в кристаллической структуре шпинели. Кроме того, также обнаруживается присутствие слабоинтенсивной магнитной компоненты С с сильно уширенными линиями и меньшей величиной магнитного поля (рисунок 62). Компонента С по площади занимает 15% спектра, и скорее всего она соответствует ионам железа, локализованным на поверхности наночастиц. Параметры сверхтонкого взаимодействия для всех компонент указаны в таблице 12.

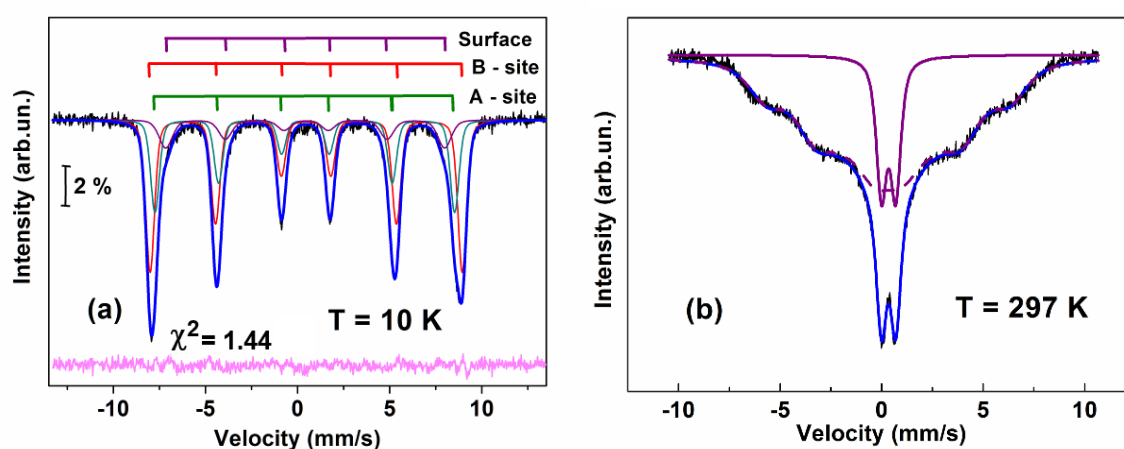


Рисунок 62. Мёссбауэровские спектры наночастиц при 10 К и 297 К.

Таблица 12. Сверхтонкие параметры компонент мессбауэровского спектра при 10 К.

Компонента	δ , мм/с	ϵ , мм/с	H_{hf} , Т
А	0.41	- 0.03	50.5
В	0.46	0.01	52.6
С	0.44	- 0.06	47.0

Значения изомерного сдвига δ для А и В компонент соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в наночастицах маггемита [185,191]. Обычно в тетраэдрических (А) узлах изомерный сдвиг и магнитное сверхтонкое поле меньше, чем в октаэдрических [В] узлах. Это связано с меньшей длиной связи Fe-O, а значит с более высокой ковалентностью в А – узлах по сравнению с В – узлами.

Химическая формула маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ может быть представлена, как нестехиометрический магнетит, содержащий катионные вакансии $\square$ в октаэдрической [B] подрешетке $(\text{Fe})[\text{Fe}_{5/6}\square_{1/6}]_2\text{O}_4$. В этом случае соотношение площадей мессбауэровских компонент A/B должно составлять 1:1.67. В нашем эксперименте соотношение A/B для наночастиц оказалось равным 1:1.65, что очень близко к теоретически ожидаемому для маггемита. Двухвалентного железа, характерного для магнетита, в спектрах не обнаружено. Эти факты подтверждают наличие именно фазы маггемита в синтезированных наночастицах.

С повышением температуры до 120 К форма спектра не изменяется. Перехода Вервея, характерного для магнетита, не обнаружено. Однако при 70 К в центре спектра начинает появляться парамагнитный дублет, что говорит о переходе части наночастиц в парамагнитное состояние. Сверхтонкие параметры дублета $\delta = 0.43(1)$ мм/с, квадрупольное расщепление $\Delta = 0.79(1)$ мм/с, и ширина линии на полувысоте $\Gamma = 0.81(2)$ мм/с соответствуют ионам Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии в маггемите [191,196,197]. Оценка показывает, что парамагнитное состояние реализуется в малых наночастицах с температурой блокирования ниже 90 К. Количество ионов железа в парамагнитном состоянии составляет около 7% при 70 К (рисунок 63) и, если вернуться к распределению наночастиц по размеру на рисунке 56е, то можно найти, средний размер этих наночастиц. Он составит приблизительно 5 нм, т.е. для наночастиц размером $D \leq 5$ нм характерная температура блокирования T_B примерно 90 К. На графике зависимости площади этой парамагнитной компоненты от температуры (рис. 63) видно, что между 90 К и 250 К площадь медленно растет 9 -11 %, и наблюдаются два скачка при 90 К и 250 К. Используя распределение частиц по размеру, можно найти средний размер наночастиц, у которых температура блокирования около 250 К. Он составит примерно 6 нм.

При комнатной температуре парамагнитный дублет имеет параметры $\delta = 0.34(1)$ мм/с, $\Delta = 0.70(1)$ мм/с и $\Gamma = 0.61(1)$ мм/с, которые очень близки к найденным в работах [191,196] для наноматгемита. С повышением температуры

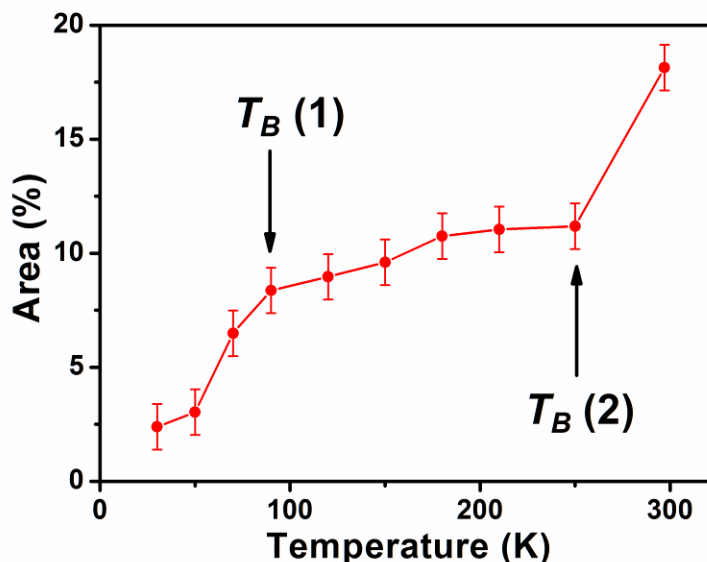


Рисунок 63. Зависимость площади парамагнитного дублета от температуры.

заметно увеличивается ширина линий, что вызвано суперпарамагнитной релаксацией магнитных моментов ионов железа. Мы установили, что при комнатной температуре около 80% частиц находятся в суперпарамагнитном состоянии. Учитывая данные ПЭМ в основном это частицы со средним размером 7 -9 нм. Температура блокирования этих частиц выше комнатной. Отметим для сравнения, что в массивном маггемите температура Нееля $T_N \approx 863$ K [198].

Согласно формуле 7, зная температуру блокирования, размер наночастиц и время измерения магнитного момента можно оценить константу магнитной анизотропии наночастиц. В мёссбауэровских экспериментах это время порядка $\tau \sim 10^{-8}$ с, что существенно меньше, чем при измерении намагниченности ($\tau \sim 10^2$ с). Тогда, с учетом этого, выражение 7 можно переписать в виде

$$VK = 2.3 k T_B \quad (30)$$

где T_B - температура блокирования, V –объем частицы, k – постоянная Больцмана, K – константа магнитной анизотропии. Для наночастиц размерами 5 и 6 нм с $T_B = 90$ K и 250 K в предположении сферической формы мы получили значения $K = 4 \cdot 10^5$ erg/cm³ и $7 \cdot 10^5$ erg/cm³. Эти значения близки к найденным в работах [196,199], где изучались наночастицы маггемита 5 нм и 7 нм. Однако, на порядок больше чем в массивном маггемите ($4.7 \cdot 10^4$ erg/cm³) [200,201].

На рисунке 64 представлена зависимость магнитного сверхтонкого поля H_{hf} , для окта- и тетра- узлов от температуры. Оказалось, что при низких температурах, эта зависимость хорошо аппроксимируется линейным законом. Согласно работам Морупа [202,203], это происходит, когда магнитный момент наночастицы испытывает слабые колебания относительно оси легкого намагничивания. Причиной таких колебаний являются коллективные магнитные возбуждения. Это явление отличается от суперпарамагнетизма тем, что в суперпарамагнитном состоянии магнитный момент флуктуирует между разными направлениями оси легкого намагничивания. Характерное время колебаний при коллективных магнитных возбуждениях гораздо меньше времени измерения в мёссбауэровской спектроскопии. В низкотемпературном диапазоне ($KV / kT \gg 1$) сверхтонкое магнитное поле на ядре может быть найдено [202]:

$$H_{hf}(V,T) \approx H_{hf}(V_{bulk}, T) [1 - kT/2KV] \quad (31)$$

где $H_{hf}(V_{bulk}, T)$ - сверхтонкое магнитное поле в массивном кристалле при той же температуре (в отсутствии коллективных возбуждений). Используя эту формулу, можно найти значения констант магнитной анизотропии для исследуемых наночастиц среднего размера 7.5 нм.

$$K_{octa} = 6.1 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \text{ и } K_{tetra} = 4.8 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3.$$

Интересно, что значения констант для окта- и тетра- узлов немного различаются. Возможно это связано с тем, что в ферримагнитном маггемите магнитные моменты А и В подрешеток флуктуируют некогерентно между собой ввиду внутривузеточного обменного взаимодействия. Также отметим, что найденные значения констант близки к полученным ранее из суперпарамагнитного приближения. Однако, они заметно меньше, чем в массивном маггемите [200,201].

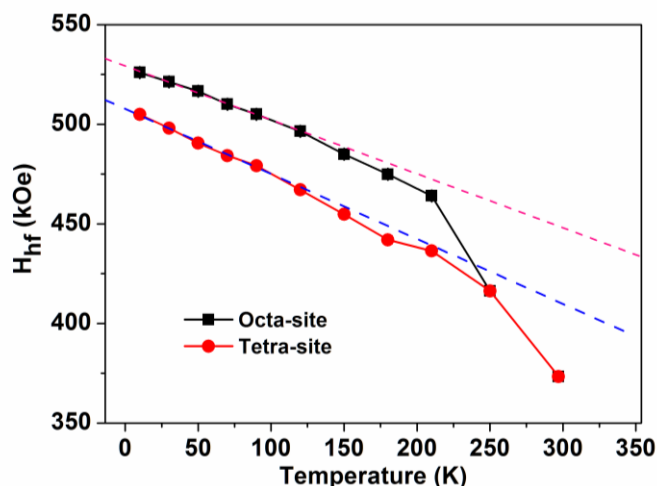


Рисунок 64. Зависимость сверхтонкого магнитного поля для А и В компонент от температуры.

6.7. Выводы по Главе 6

Синтезированы и изучены свойства полых микрокапсул, модифицированных магнитными наночастицами. Капсулы состоят из биоразлагаемых полиэлектролитов и предназначены для адресной доставки лекарств. Пористая структура ядра и растворение CaCO_3 после осаждения полимерных слоев позволяет удерживать внутри микрокапсулы молекулы других биоактивных веществ.

Для возможности управления капсулами с помощью магнитного поля наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были синтезированы непосредственно в самих полимерных капсулах. Установлено, что сами капсулы имеют средний размер 6.7 мкм, при средней толщине оболочки 0.9 мкм. Наночастицы оксида железа близки к монодисперсным со средним размером 7.5 нм, и в основном находятся в оболочках капсул. Специальное внимание было уделено определению фазового состава, так как в процессе синтеза могут быть получены как наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так и магнетита Fe_3O_4 , которые трудно различить рентгеновским методом. В результате анализа все методы исследования показали наличие именно фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Известно, что в шпинельной структуре маггемита присутствуют вакансии в октаэдрических катионных узлах. Нами установлено, что в синтезированных наночастицах вакансии упорядочены

случайным образом. Изучены особенности магнитных свойств наночастиц маггемита. Определены температуры блокирования и константы анизотропии для частиц разного размера. Установлено, что около 80% наночастиц с размерами 7–9 нм проявляют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. Это свойство является очень важным, так как, во-первых, позволяет с помощью магнитного поля управлять доставкой микрокапсул в нужное место живого организма, а во-вторых, суперпарамагнетизм препятствует агрегированию наночастиц, что облегчает вывод их из организма после использования. Таким образом, полученные микрокапсулы могут найти применение в медицине для адресной доставки лекарств.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что методом термического разложения в многоатомных спиртах можно получать наночастицы грейгита Fe_3S_4 размером от 9 до 20 нм. Изучено влияние размерных эффектов на магнитные свойства наночастиц Fe_3S_4 . Методом мёссбауэровской спектроскопии в наночастицах меньше 10 нм обнаружена фаза нестехиометрического грейгита Fe_2S_3 со структурой типа шпинели (аналогичная оксиду $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). С увеличением размера наночастиц содержание стехиометрической фазы Fe_3S_4 растёт. Впервые полученные спектры магнитного кругового дихроизма показывают, что электронная структура соединений Fe_3S_4 и Fe_3O_4 , обладающих аналогичной кристаллической структурой, сильно отличается. Переход Вервея в наночастицах Fe_3S_4 не обнаружен в диапазоне температур 90 – 300 К как по данным мессбауэровской спектроскопии, так и по магнитным измерениям, в отличие от наночастиц Fe_3O_4 , где он наблюдался при 136 К.
2. Обнаружено, что при аналогичных процессах синтеза можно получать как магнитные наночастицы халькопирита (CuFeS_2), так и частицы немагнитного изокубанита (CuFe_2S_3). Наночастицы самоорганизуются в специфическую форму «кирпичиков», каждый из которых является монокристаллом и анизотропно ориентирован вдоль выделенного кристаллографического направления. Рассчитанное значение магнитного момента изокубанита составляет около $3.0 \mu_B$ на формульную единицу. Методом мёссбауэровской спектроскопии найдено, что в наночастицах кубического изокубанита ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} хаотически разупорядочены по тетраэдрическим узлам и между ними отсутствует электронный обмен (в отличие от орторомбического кубанита). Показано, что в изокубаните ионы Fe^{2+} находятся в состоянии с промежуточным спином ($S = 1$). Это обстоятельство во многом определяет его магнитные свойства.
3. Изучен эффект допирования хромом Cr на структурные и магнитные свойства наночастиц пирротина Fe_{1-x}S со структурой типа NiAs. Установлена локализация ионов хрома в катионных плоскостях, содержащих вакансии. При

концентрации хрома 15% происходит значительное изменение магнитных свойств, в частности, пропадает магнитный переход при 370 К, связанный с перераспределением вакансий.

4. Изучены структурные и магнитные свойства наночастиц оксидов железа в оболочках полимерных микрокапсул. Все методы исследования показали наличие именно фазы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ со случайным распределением вакансий в октаэдрических узлах шпинельной структуры. Определены температуры спинового блокирования и рассчитаны константы магнитной анизотропии в приближении суперпарамагнетизма и в модели коллективных магнитных возбуждений. Показано, что благодаря своим суперпарамагнитным свойствам данные микрокапсулы могут найти применение в медицине для адресной доставки лекарств.

Список цитируемой литературы

1. Avilov A.S., Gubin S.P., Zaporozhets M.A. Electron crystallography as an informative method for studying the structure of nanoparticles // *Crystallogr. Rep.* 2013. Vol. 58, № 6. P. 788–804.
2. Vaughan D.J., Craig J.R. Mineral chemistry of metal sulfides. Cambridge [Eng.]; New York: Cambridge University Press, 1978. 512 p.
3. Liang D. et al. A facile synthetic approach for copper iron sulfide nanocrystals with enhanced thermoelectric performance // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, № 20. P. 6265–6268.
4. Wang Y.-H.A., Bao N., Gupta A. Shape-controlled synthesis of semiconducting CuFeS_2 nanocrystals // *Solid State Sci.* 2010. Vol. 12, № 3. P. 387–390.
5. Verma S. et al. Chalcopyrite nanocomposite material for sustainable thermoelectrics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 53, № 12. P. 120301.
6. Takayama T., Takagi H. Phase-change magnetic memory effect in cation-deficient iron sulfide Fe_{1-x}S // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 88, № 1. P. 012512.
7. Lyubutin I.S. et al. High-temperature redistribution of cation vacancies and irreversible magnetic transitions in the Fe_{1-x}S nanodisks observed by the Mössbauer spectroscopy and magnetic measurements // *J. Nanoparticle Res.* 2011. Vol. 13, № 10. P. 5507–5517.
8. Yang K. et al. FeS nanoplates as a multifunctional nano-theranostic for magnetic resonance imaging guided photothermal therapy // *Biomaterials*. 2015. Vol. 38. P. 1–9.

9. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. Москва: Государственное Издательство геологической литературы, 1951.
10. Дроздова С.В., Самсонов Г.В. Сульфиды. Москва: Металлургия, 1972.
11. Dekkers M.J., Schoonen A.A. An electrokinetic study of synthetic greigite and pyrrhotite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. Vol. 58, № 19. P. 4147–4153.
12. Lin Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden // *Environ. Geol.* 1997. Vol. 30, № 3-4. P. 152–162.
13. Menyeh A., O'reilly W. The Magnetization Process In Monoclinic Pyrrhotite (Fe₇S₈) Particles Containing Few Domains // *Geophys. J. Int.* 1991. Vol. 104, № 2. P. 387–399.
14. Enkin R.J. et al. Magnetic hysteresis parameters and Day plot analysis to characterize diagenetic alteration in gas hydrate-bearing sediments // *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 2007. Vol. 112, № B6. P. n/a – n/a.
15. Tazibt S. et al. Electronic, magnetic and structural properties of neutral, cationic and anionic Fe₂S₂, Fe₃S₄ and Fe₄S₄ clusters // *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* 2010. Vol. 43, № 16. P. 165101.
16. Beinert H., Holm R.H., Münck E. Iron-Sulfur Clusters: Nature's Modular, Multipurpose Structures // *Science*. 1997. Vol. 277, № 5326. P. 653–659.
17. Kasama T. et al. Magnetic microstructure of iron sulfide crystals in magnetotactic bacteria from off-axis electron holography // *Phys. B Condens. Matter*. 2006. Vol. 384, № 1–2. P. 249–252.
18. Power L.F., Fine H.A. The iron-sulfur system. Part 1. The structure and physical properties of the compounds of the low-temperature phase fields // *Mineral Science Engng.* 1976. Vol. 8. P. 106–128.
19. Dekkers M.J. Some rockmagnetic parameters for natural goethite, pyrrhotite and fine-grained hematite. University of Utrecht, 1988.
20. Snowball I., Torii M. Incidence and significance of magnetic iron sulphides in Quaternary sediments and soils // *Quat. Clim. Environ. Magn.* Cambridge University Press, 1999.
21. CÍSAŘOVÁ I., SKÁLA R., DRÁBEK M. Inversion twinning in troilite // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. P. 917–921.
22. Taylor L.A., Williams K.L. Smythite, (Fe,Ni)₉S₁₁ - A redefinition // *American Mineralogist*. 1972. Vol. 57. P. 1571.
23. Erd R.C., Evans, Jr. H.T., Richter D.H. Smythite, a new iron sulfide, and associated pyrrhotite from Indiana // *American Mineralogist*. 1957. Vol. 42. P. 309.
24. Morimoto N. et al. Superstructure and Nonstoichiometry of Intermediate Pyrrhotite // *American Mineralogist*. 1975. Vol. 60. P. 240–248.
25. Новиков В.Г., Егоров В.К., Соколов Ю.А. Пирротины: Кристаллическая и магнитная структура, фазовые превращения. Москва: Наука, 1988.
26. Lennie A.R. et al. Synthesis and Rietveld crystal structures refinement of mackinawaite, tetragonal FeS // *Mineral. Mag.* 1995. Vol. 59, № 4. P. 677–683.

27. Chang L. Fundamental magnetic properties of Greigite (Fe_3S_4): phd. University of Southampton, 2009. 162 p.
28. Kradinova L.V. et al. Novel zero-gap compounds, magnetics: CuFeS_2 and CuFeTe_2 // *Semicond. Sci. Technol.* 1993. Vol. 8, № 8. P. 1616.
29. Teranishi T. Magnetic and Electric Properties of Chalcopyrite // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1961. Vol. 16, № 10. P. 1881–1887.
30. Hamajima T. et al. Self-consistent electronic structures of magnetic semiconductors by a discrete variational $X\alpha$ calculation. III. Chalcopyrite CuFeS_2 // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 24, № 6. P. 3349–3353.
31. Hu J. et al. A hydrothermal reaction to synthesize CuFeS_2 nanorods // *Inorg. Chem. Commun.* 1999. Vol. 2, № 12. P. 569–571.
32. Pauling L., Brockway L.O. The Crystal Structure of Chalcopyrite CuFeS_2 // *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 1932. Vol. 82, № 1.
33. Pearce C.I. et al. Copper oxidation state in chalcopyrite: Mixed Cu d9 and d10 characteristics // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2006. Vol. 70, № 18. P. 4635–4642.
34. Pareek S. et al. Mössbauer study on microwave synthesized (Cu,Fe) sulfide composites and correlation with natural mineral—cubanite // *Hyperfine Interact.* 2008. Vol. 186, № 1-3. P. 113–120.
35. Cabri L.J. et al. On the transformation of cubanite // *Can. Mineral.* 1973. Vol. 12, № 1. P. 33–38.
36. Szymański J.T. A refinement of the structure of cubanite, CuFe_2S_3 // *Z. Für Krist.* 1974. Vol. 140, № 3-4. P. 218–239.
37. Szymanski J.T. The crystal structure of high-temperature CuFe_2S_3 // *Z. Für Krist.* 1974. Vol. 140, № 3-4. P. 240–248.
38. Chandra U. et al. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and electrical resistivity studies on naturally occurring native iron under high pressures up to 9.1 GPa // *American Mineralogist.* 2010. Vol. 95. P. 870–875.
39. McCammon C.A. Equation of state, bonding character, and phase transition of cubanite, CuFe_2S_3 , studied from 0 to 5 GPa // *American Mineralogist.* 1980. Vol. 80. P. 1–8.
40. Greenwood N.N., Whitfield H.J. Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides // *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* 1968. № 0. P. 1697–1699.
41. Wintenberger M., Lambert-Andron B., Roudaut E. Détermination de la structure magnétique de la cubanite par diffraction neutronique sur un monocristal // *Phys. Status Solidi A.* 1974. Vol. 26, № 1. P. 147–154.
42. Sawada M., Ozima M., Fujiki Y. Magnetic Properties of Cubanite (CuFe_2S_3) // *J. Geomagn. Geoelect.* 1962. Vol. 14. P. 107–112.
43. Miyamoto M. et al. A new polymorph of cubanite, CuFe_2S_3 // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, № 7. P. 907–910.
44. Pruseth K.L., Mishra B., Bernhardt H.J. An experimental study on cubanite irreversibility; implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths // *Eur. J. Mineral.* 1999. Vol. 11, № 3. P. 471–476.

45. Caye R. Isocubanite, a New Definition of the Cubic Polymorph of Cubanite CuFe_2S_3 // *Mineral. Mag.* 1988. Vol. 52, № 367. P. 509–514.
46. Klimov V.I. et al. Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots // *Science*. 2000. Vol. 290, № 5490. P. 314–317.
47. Coe S. et al. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices // *Nature*. 2002. Vol. 420, № 6917. P. 800–803.
48. Huynh W.U., Dittmer J.J., Alivisatos A.P. Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells // *Science*. 2002. Vol. 295, № 5564. P. 2425–2427.
49. Medintz I.L. et al. Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing // *Nat. Mater.* 2005. Vol. 4, № 6. P. 435–446.
50. Van Leeuwen D. Quenching of Magnetic Moments by Ligand-Metal Interactions in Nanosized Magnetic Metal Clusters // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 73, № 10. P. 1432–1435.
51. Angappane S. et al. Magnetic Pd nanoparticles: effects of surface atoms // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 29. P. 295209.
52. Nogués J. et al. Exchange bias in nanostructures // *Phys. Rep.* 2005. Vol. 422, № 3. P. 65–117.
53. Кондорский Е.И. Однодоменная структура в ферромагнетиках и магнитные свойства мелкодисперсных веществ // *ДАН СССР*. 1950. Vol. 70, № 2. P. 215–218.
54. Кондорский Е.И. К теории однодоменных частиц // *ДАН СССР*. 1952. Vol. 82, № 3. P. 365–368.
55. Sorensen C.M. Magnetism // *Nanoscale Mater. Chem.* / ed. Klabunde K.J. John Wiley & Sons, Inc., 2002. P. 169–221.
56. STONER E.C., WOHLFARTH E.P. Interpretation of High Coercivity in Ferromagnetic Materials // *Nature*. 1947. Vol. 160. P. 650.
57. Skomski R. Nanomagnetism // *J. Phys. Condens. Matter*. 2003. Vol. 15, № 20. P. R841.
58. Суздалев И.П. Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. 2nd ed. Либроком, 2009. 592 p.
59. Chuev M.A. Multi-level relaxation model for describing the Mössbauer spectra of single-domain particles in the presence of quadrupolar hyperfine interaction // *J. Phys. Condens. Matter*. 2011. Vol. 23, № 42. P. 426003.
60. Chuev M.A. Mössbauer spectra of single-domain particles in a weak magnetic field // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. Vol. 20, № 50. P. 505201.
61. Bean C.P. Hysteresis Loops of Mixtures of Ferromagnetic Micropowders // *J. Appl. Phys.* 1955. Vol. 26, № 11. P. 1381–1383.
62. Wickman H.H. Mössbauer Paramagnetic Hyperfine Structure // *Mössbauer Eff. Methodol.* / ed. Gruverman I.J. Springer US, 1966. P. 39–66.
63. Chuev M.A. et al. Alternative approach for evaluation of Mössbauer spectra of nanostructured ferromagnetic alloys within generalized two-level relaxation model // *J. Exp. Theor. Phys. Lett.* 2002. Vol. 76, № 9. P. 558–562.
64. Губин С.П. et al. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // *Успехи химии*. 2005. Vol. 74, № 6. P. 539–574.

65. Neel L. Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites // *Ann. Geophys.* 1949. Vol. 5. P. 99–136.
66. Chuev M.A. Excitation spectrum and magnetic dynamics of antiferromagnetic nanoparticles in Mössbauer spectroscopy // *JETP Lett.* 2014. Vol. 99, № 5. P. 278–282.
67. Chuev M.A. Macroscopic quantum effects observed in Mössbauer spectra of antiferromagnetic nanoparticles // *Hyperfine Interact.* 2014. Vol. 226, № 1-3. P. 111–122.
68. Chuev M.A. Excitation spectrum and magnetic dynamics of antiferromagnetic nanoparticles in Mössbauer spectroscopy // *JETP Lett.* 2014. Vol. 99, № 5. P. 278–282.
69. Chuev M.A. On the thermodynamics of antiferromagnetic nanoparticles by example of Mössbauer spectroscopy // *JETP Lett.* 2012. Vol. 95, № 6. P. 295–301.
70. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application // *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 2007. Vol. 46, № 8. P. 1222–1244.
71. Battle X., Labarta A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties // *J. Phys. Appl. Phys.* 2002. Vol. 35, № 6. P. R15.
72. Cullity B.D. Introduction to magnetic materials. Addison-Wesley Pub. Co., 1972. 696 p.
73. Linh P.H. et al. Magnetic fluid based on Fe₃O₄ nanoparticles: Preparation and hyperthermia application // *J. Phys. Conf. Ser.* 2009. Vol. 187, № 1. P. 012069.
74. Zeng H.C. Integrated Nanocatalysts // *Acc. Chem. Res.* 2013. Vol. 46, № 2. P. 226–235.
75. Lu A.-H. et al. Nanoengineering of a Magnetically Separable Hydrogenation Catalyst // *Angew. Chem.* 2004. Vol. 116, № 33. P. 4403–4406.
76. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles // *Chem. Commun.* 2003. № 8. P. 927–934.
77. Reiss G., Hütten A. Magnetic nanoparticles: Applications beyond data storage // *Nat. Mater.* 2005. Vol. 4, № 10. P. 725–726.
78. Zhang H.W., Liu Y., Sun S.H. Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications // *Front. Phys. China.* 2010. Vol. 5, № 4. P. 347–356.
79. O’Handley R.C. Modern magnetic materials: Principles and Applications. New York: John Wiley, 2000. 768 p.
80. Gupta A.K., Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications // *Biomaterials.* 2005. Vol. 26, № 18. P. 3995–4021.
81. Mornet S. et al. Magnetic nanoparticle design for medical applications // *Prog. Solid State Chem.* 2006. Vol. 34, № 2–4. P. 237–247.
82. Elliott D.W., Zhang W. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35, № 24. P. 4922–4926.

83. Zhang S., Lu H., Lu Y. Enhanced Stability and Chemical Resistance of a New Nanoscale Biocatalyst for Accelerating CO₂ Absorption into a Carbonate Solution // *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47, № 23. P. 13882–13888.
84. Bulte J.W.M. et al. Magnetodendrimers allow endosomal magnetic labeling and in vivo tracking of stem cells // *Nat. Biotechnol.* 2001. Vol. 19, № 12. P. 1141–1147.
85. Jordan A. et al. Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia // *J. Magn. Mater.* 2001. Vol. 225, № 1–2. P. 118–126.
86. Li Z. et al. One-Pot Reaction to Synthesize Biocompatible Magnetite Nanoparticles // *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17, № 8. P. 1001–1005.
87. Huh Y.-M. et al. In Vivo Magnetic Resonance Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 35. P. 12387–12391.
88. Mornet S. et al. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy // *J Mater Chem.* 2004. Vol. 14, № 14. P. 2161–2175.
89. Cho H.-S. et al. Fluorescent, superparamagnetic nanospheres for drug storage, targeting, and imaging: A multifunctional nanocarrier system for cancer diagnosis and treatment // *ACS Nano.* 2010. Vol. 4, № 9. P. 5398–5404.
90. Jaffari G.H. et al. Enhancement of surface spin disorder in hollow NiFe₂O₄ nanoparticles // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107, № 1. P. 013910.
91. Billotey C. et al. Cell internalization of anionic maghemite nanoparticles: Quantitative effect on magnetic resonance imaging // *Magn. Reson. Med.* 2003. Vol. 49, № 4. P. 646–654.
92. Hu F. et al. Highly dispersible, superparamagnetic magnetite nanoflowers for magnetic resonance imaging // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46, № 1. P. 73–75.
93. Abreu F.P. et al. Greigite magnetosome membrane ultrastructure in “*Candidatus Magnetoglobus multicellularis*” // *Int. Microbiol. Off. J. Span. Soc. Microbiol.* 2008. Vol. 11, № 2. P. 75–80.
94. Bither T.A. et al. Transition metal pyrite dichalcogenides. High-pressure synthesis and correlation of properties // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7, № 11. P. 2208–2220.
95. Cao F. et al. 3D Fe₃S₄ flower-like microspheres: high-yield synthesis via a biomolecule-assisted solution approach, their electrical, magnetic and electrochemical hydrogen storage properties // *Dalton Trans.* 2009. № 42. P. 9246–9252.
96. Shi X. et al. Synthesis, characterization, and manipulation of dendrimer-stabilized iron sulfide nanoparticles // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17, № 18. P. 4554.
97. Nath M. et al. Synthesis and Characterization of Magnetic Iron Sulfide Nanowires // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, № 24. P. 2098–2101.
98. He Z. et al. Magnetic-Field-Induced Phase-Selective Synthesis of Ferrosulfide Microrods by a Hydrothermal Process: Microstructure Control and Magnetic Properties // *Adv. Funct. Mater.* 2006. Vol. 16, № 8. P. 1105–1111.
99. Yu X.L. et al. Synthesis and Magnetic Characterizations of Three-Dimensional Iron Sulfide Nanostructures // *Cryst. Growth Des.* 2009. Vol. 9, № 3. P. 1293–1296.

100. Вертхейм Г. Эффект Мёссбауэра / ed. Скляревский В.В.; trans. Афанасьев А.М. Москва: Мир, 1966.
101. Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry - Fundamentals and Applications.
102. Rusinov L.I. NUCLEAR ISOMERISM // Sov. Phys. Uspekhi. 1961. Vol. 4, № 2. P. 282.
103. Мастеров В.Ф. Мёссбауэровская спектроскопия // Соровский Образовательный Журнал. 1998. Vol. 8. P. 82–87.
104. Naumov P.G. et al. A closed-cycle cryostat for optical and Mössbauer spectroscopy in the temperature range 4.2–300 K // Instrum. Exp. Tech. 2010. Vol. 53, № 5. P. 770–776.
105. Сущинский М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества. Москва: Наука, 1981. 183 p.
106. Jaspersen S.N., Schnatterly S.E. An improved method for high reflectivity ellipsometry based on a new polarization modulation technique. // Rev Sci Instrum. 1969. Vol. 40. P. 761–767.
107. Chang L. et al. Fundamental magnetic parameters from pure synthetic greigite (Fe₃S₄) // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2008. Vol. 113, № B6. P. B06104.
108. Fleet M.E. The structure of magnetite // Acta Crystallogr. B. 1981. Vol. 37, № 4. P. 917–920.
109. Uhl M., Siberchicot B. A first-principles study of exchange integrals in magnetite // J. Phys. Condens. Matter. 1995. Vol. 7, № 22. P. 4227.
110. Wang J. et al. The Curie temperature and magnetic exchange energy in half-metallic greigite Fe₃S₄ // Phys. Scr. 2011. Vol. 83, № 4. P. 045702.
111. Lyubutin I.S. et al. Magnetic, structural, and electronic properties of iron sulfide Fe₃S₄ nanoparticles synthesized by the polyol mediated process // J. Nanoparticle Res. 2013. Vol. 15, № 1.
112. Chang L. et al. Magnetic structure of greigite (Fe₃S₄) probed by neutron powder diffraction and polarized neutron diffraction // J. Geophys. Res. Solid Earth. 2009. Vol. 114, № B7. P. B07101.
113. García J., Subías G. The Verwey transition—a new perspective // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Vol. 16, № 7. P. R145.
114. Spender M.R., Coey J.M.D., Morrish A.H. The Magnetic Properties and Mössbauer Spectra of Synthetic Samples of Fe₃S₄ // Can. J. Phys. 1972. Vol. 50, № 19. P. 2313–2326.
115. Morice J.A., Rees L.V.C., Rickard D.T. Mössbauer studies of iron sulphides // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, № 12. P. 3797–3802.
116. Yamaguchi S., Wada H. Fe₂S₃ of the spinel type structure with lattice defect // Krist. Tech. 1973. Vol. 8, № 9. P. 1017–1019.
117. Coey J.M.D., Spender M.R., Morrish A.H. The magnetic structure of the spinel Fe₃S₄ // Solid State Commun. 1970. Vol. 8, № 20. P. 1605–1608.
118. Makarov E.F. et al. Mossbauer spectroscopic study of magnetic properties of Fe₃S₄. // Sov Phys Solid State. 1969. Vol. 11. P. 391–392.

119. Hoffmann V., Stanjek H., Murad E. Mineralogical, magnetic and mössbauer data of symthite (Fe₉S₁₁) // *Stud. Geophys. Geod.* 1993. Vol. 37, № 4. P. 366–381.
120. Devey A.J., Grau-Crespo R., de Leeuw N.H. Electronic and magnetic structure of Fe₃S₄: GGA+U investigation // *Phys. Rev. B.* 2009. Vol. 79, № 19. P. 195126.
121. Lyubutin I.S. et al. Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of hematite/magnetite nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, № 3. P. 034311.
122. Lin C.-R. et al. Fe₃S₄ and Fe₃O₄ magnetic nanocrystals: magneto-optical and Mössbauer spectroscopy study // *Mater. Res. Express.* 2014. Vol. 1, № 2. P. 025033.
123. DiSalvo F.J. Solid-State Chemistry: A A Rediscovered Chemical Frontier // *Science.* 1990. Vol. 247, № 4943. P. 649–655.
124. Alivisatos A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science.* 1996. Vol. 271, № 5251. P. 933–937.
125. Fuertes Marrón D. et al. Optoelectronic evaluation of the nanostructuring approach to chalcopyrite-based intermediate band materials // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2010. Vol. 94, № 11. P. 1912–1918.
126. Marrón D.F., Martí A., Luque A. Thin-film intermediate band photovoltaics: advanced concepts for chalcopyrite solar cells // *Phys. Status Solidi A.* 2009. Vol. 206, № 5. P. 1021–1025.
127. Martí A., Marrón D.F., Luque A. Evaluation of the efficiency potential of intermediate band solar cells based on thin-film chalcopyrite materials // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 103, № 7. P. 073706.
128. Khabibullin I.K., Garif'yanov N.N., Matukhin V.L. Special features of the magnetic behaviour of the CuFeS₂ semiconductor at low temperatures // *Russ. Phys. J.* 2008. Vol. 51, № 7. P. 767–769.
129. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications / ed. Shay J.L., Wernick J.L. Pergamon, 1975. Vol. 7.
130. Shafarman W.N., Stolt L. Cu(InGa)Se₂ Solar Cells // *Handb. Photovolt. Sci. Eng.* / ed. Luque A., Hegedus S. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. P. 567–616.
131. Oh J., Yuan H.-C., Branz H.M. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures // *Nat. Nanotechnol.* 2012. Vol. 7, № 11. P. 743–748.
132. Barkat L. et al. Growth and characterization of CuFeS₂ thin films // *J. Cryst. Growth.* 2006. Vol. 297, № 2. P. 426–431.
133. Wang M.X. et al. Single crystal of CuFeS₂ nanowires synthesized through solventothermal process // *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 115, № 1. P. 147–150.
134. Disale S.D., Garje S.S. A convenient synthesis of nanocrystalline chalcopyrite, CuFeS₂ using single-source precursors // *Appl. Organomet. Chem.* 2009. Vol. 23, № 12. P. 492–497.
135. Wang C. et al. Raman, Far Infrared, and Mössbauer Spectroscopy of CuFeS₂ Nanocrystallites // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 48, № 2R. P. 023003.
136. Panda S.K. et al. Surfactant-Assisted Synthesis of SnS Nanowires Grown on Tin Foils // *Cryst. Growth Des.* 2006. Vol. 6, № 9. P. 2177–2181.

137. Duan X. et al. Single-nanowire electrically driven lasers // *Nature*. 2003. Vol. 421, № 6920. P. 241–245.
138. Yue G.H. et al. Finite-size effect on magnetic properties in iron sulfide nanowire arrays // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19, № 19. P. 195706.
139. Gurin V.S. Nanoparticles of ternary semiconductors in colloids: Low-temperature formation and quantum size effects // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 1998. Vol. 142, № 1. P. 35–40.
140. Lyubutin I.S. et al. Synthesis, structural and magnetic properties of self-organized single-crystalline nanobricks of chalcopyrite CuFeS_2 // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61, № 11. P. 3956–3962.
141. Lyubutin I.S. et al. Synthesis, structural and electronic properties of monodispersed self-organized single crystalline nanobricks of isocubanite CuFe_2S_3 // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 221. P. 184–190.
142. Jackson A.M., Myerson J.W., Stellacci F. Spontaneous assembly of subnanometre-ordered domains in the ligand shell of monolayer-protected nanoparticles // *Nat. Mater.* 2004. Vol. 3, № 5. P. 330–336.
143. Lotgering F.K. // *Ferromagn. Interact. Ferromagn. Sulphides Selenides Tellurides Spinel Struct.* Nottingham, 1964. P. 533.
144. Ok H.N., Baek K.S., Choi E.J. Mössbauer study of antiferromagnetic CuFeS_2 - $x\text{Sex}$ // *Phys. Rev. B*. 1994. Vol. 50, № 14. P. 10327–10330.
145. DiGiuseppe M. et al. Preparation and characterization of the system copper gallium iron sulfide ($\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$) // *Inorg. Chem.* 1974. Vol. 13, № 8. P. 1828–1831.
146. Ok H.N., Kim C.S. Mössbauer study of antiferromagnetic CuFeS_2 // *Il Nuovo Cimento B*. 1975. Vol. 28, № 1. P. 138–142.
147. Vaughan D.J., Tossell J.A. Magnetic transitions observed in sulfide minerals at elevated pressures and their geophysical significance // *Science*. 1973. Vol. 179, № 4071. P. 375–377.
148. Boekema C. et al. Cu and Fe valence states in CuFeS_2 // *J. Magn. Magn. Mater.* 2004. Vol. 272–276, Part 1. P. 559–561.
149. Walker L.R., Wertheim G.K., Jaccarino V. Interpretation of the Fe^{57} Isomer Shift // *Phys. Rev. Lett.* 1961. Vol. 6, № 3. P. 98–101.
150. Hiller J.E., Probsthain K. Thermische und röntgenographische Untersuchungen am Kupferkies // *Z. Für Krist.* 2010. Vol. 108, № 1-2. P. 108–129.
151. Donnay G. et al. Symmetry of Magnetic Structures: Magnetic Structure of Chalcopyrite // *Phys. Rev.* 1958. Vol. 112, № 6. P. 1917–1923.
152. Adams R. et al. Crystal growth of CuFeS_2 // *Mater. Res. Bull.* 1972. Vol. 7, № 2. P. 87–91.
153. Musić S., Ristić M., Popović S. Mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{FeOH}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1988. Vol. 121, № 1. P. 61–71.
154. Bang D. et al. Mirror-symmetric Magneto-optical Kerr Rotation using Visible Light in $[(\text{GeTe})_2(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_1]_n$ Topological Superlattices // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4.

155. Choi Y. et al. A 20nm 1.8V 8Gb PRAM with 40MB/s program bandwidth // Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Pap. ISSCC 2012 IEEE Int. 2012. P. 46–48.
156. Chung H. et al. A 58nm 1.8V 1Gb PRAM with 6.4MB/s program BW // Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Pap. ISSCC 2011 IEEE Int. 2011. P. 500–502.
157. Bertaut E.F. Contribution à l'étude des structures lacunaires: la pyrrhotine // Acta Crystallogr. 1953. Vol. 6, № 6. P. 557–561.
158. Kondoro J.W.A., Kiwanga C.A. Moessbauer study of natural pyrrhotites // Appl. Radiat. Isot. 1997. Vol. 48, № 4. P. 555–563.
159. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe_{1-x}S ($0 \leq x \leq 0.125$): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transit. 2005. Vol. 78, № 7-8. P. 547–567.
160. Lotgering F.K. // Philips Res. Rep. 1956. Vol. 11. P. 190.
161. Zapletal K. Connection of some magnetic properties with the phase composition of natural pyrrhotites // Stud. Geophys. Geod. 1969. Vol. 13, № 2. P. 191–198.
162. Fei Y. et al. Structure and Density of FeS at High Pressure and High Temperature and the Internal Structure of Mars // Science. 1995. Vol. 268, № 5219. P. 1892–1894.
163. Li F., Franzen H.F. Ordering, Incommensuration, and Phase Transitions in Pyrrhotite: Part II: A High-Temperature X-Ray Powder Diffraction and Thermomagnetic Study // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 126, № 1. P. 108–120.
164. Fu C.F. et al. Effects of Cr-doping concentration on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films // Phys. Status Solidi A. 2013. Vol. 210, № 7. P. 1358–1362.
165. Viloane K. et al. Molecular-beam epitaxy growth and magnetic properties of BeTe with Cr doping // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99, № 8. P. 08D514–08D514–3.
166. Song G. et al. Structural and magnetic properties of NiAs-type FeSe and related alloy layers // J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. 2013. Vol. 31, № 4. P. 042801–042801 – 6.
167. Collin G. et al. The α transition in $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{S}$ materials ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Cr}$): Physical and structural aspects // J. Phys. Chem. Solids. 1985. Vol. 46, № 7. P. 809–821.
168. Kim S.J., Kim E.C. Magnetic Properties of Iron Sulfides Doped With 3-D Transition-Metals // IEEE Trans. Magn. 2009. Vol. 45, № 6. P. 2637–2639.
169. Hyun S.W., Shim I.-B., Kim C.-S. Moessbauer Study of Iron Sulfide Nano-Compound // IEEE Trans. Magn. 2008. Vol. 44, № 11. P. 2948–2950.
170. Lin C.-R. et al. Synthesis and magnetic properties of iron sulfide nanosheets with a NiAs-like structure // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107, № 9. P. 09A335–09A335–3.
171. Zeng H. et al. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly // Nature. 2002. Vol. 420, № 6914. P. 395–398.
172. Ugelstad J. et al. Preparation and application of new monosized polymer particles // Prog. Polym. Sci. 1992. Vol. 17, № 1. P. 87–161.
173. Nakayama H. et al. Single-nucleotide polymorphism analysis using fluorescence resonance energy transfer between DNA-labeling fluorophore, fluorescein

- isothiocyanate, and DNA intercalator, POPO-3, on bacterial magnetic particles // *Biotechnol. Bioeng.* 2003. Vol. 84, № 1. P. 96–102.
174. Tong W., Song X., Gao C. Layer-by-layer assembly of microcapsules and their biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 18. P. 6103–6124.
 175. De Cock L.J. et al. Polymeric multilayer capsules in drug delivery // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 39. P. 6954–6973.
 176. Fang C., Zhang M. Multifunctional magnetic nanoparticles for medical imaging applications // *J Mater Chem.* 2009. Vol. 19, № 35. P. 6258–6266.
 177. Yang S. et al. Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: towards high-performance anode materials for lithium storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. Vol. 49, № 45. P. 8408–8411.
 178. Shchukin D.G., Sukhorukov G.B., Möhwald H. Smart inorganic/organic nanocomposite hollow microcapsules // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42, № 37. P. 4472–4475.
 179. Nakamura M., Katagiri K., Koumoto K. Preparation of hybrid hollow capsules formed with Fe₃O₄ and polyelectrolytes via the layer-by-layer assembly and the aqueous solution process // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. Vol. 341, № 1. P. 64–68.
 180. Gorski C.A., Scherer M.M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review // *Am. Mineral.* 2010. Vol. 95, № 7. P. 1017–1026.
 181. Voleník K., Seberíni M., Neid J. A Mössbauer and X-ray diffraction study of nonstoichiometry in magnetite // *Czechoslov. J. Phys. B.* 1975. Vol. 25, № 9. P. 1063–1071.
 182. Kim W. et al. A new method for the identification and quantification of magnetite–maghemite mixture using conventional X-ray diffraction technique // *Talanta.* 2012. Vol. 94. P. 348–352.
 183. Volodkin D.V. et al. Matrix polyelectrolyte microcapsules: New system for macromolecule encapsulation // *Langmuir.* 2004. Vol. 20, № 8. P. 3398–3406.
 184. Elmore W.C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // *Phys. Rev.* 1938. Vol. 54, № 4. P. 309–310.
 185. Lyubutin I.S. et al. In situ synthesis and characterization of magnetic nanoparticles in shells of biodegradable polyelectrolyte microcapsules // *Mater. Sci. Eng. C.* 2014. Vol. 45. P. 225–233.
 186. Fleet M.E. The structure of magnetite: Symmetry of cubic spinels // *J. Solid State Chem.* 1986. Vol. 62, № 1. P. 75–82.
 187. Cox D.E. et al. A magnetic and neutron diffraction study of the Fe₂O₃-V₂O₃ system // *J. Phys. Chem. Solids.* 1962. Vol. 23, № 7. P. 863–874.
 188. Pecharrromán C., González-Carreño T., Iglesias J.E. The infrared dielectric properties of maghemite, γ -Fe₂O₃, from reflectance measurement on pressed powders // *Phys. Chem. Miner.* 1995. Vol. 22, № 1. P. 21–29.
 189. Moran E. et al. Nonstoichiometric spinel ferrites obtained from α -NaFeO₂ via molten media reactions // *Inorg. Chem.* 2002. Vol. 41, № 23. P. 5961–5967.

190. Jørgensen J.-E. et al. Formation of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and vacancy ordering: An in situ X-ray powder diffraction study // J. Solid State Chem. 2007. Vol. 180, № 1. P. 180–185.
191. Roca A.G. et al. Effect of nature and particle size on properties of uniform magnetite and maghemite nanoparticles // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, № 50. P. 18577–18584.
192. Jubb A.M., Allen H.C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. Vol. 2, № 10. P. 2804–2812.
193. De Faria D.L.A., Venâncio Silva S., de Oliveira M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides // J. Raman Spectrosc. 1997. Vol. 28, № 11. P. 873–878.
194. Chamritski I., Burns G. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, № 11. P. 4965–4968.
195. White W.B. The structure of particles and the structure of crystals: information from vibrational spectroscopy // J. Ceram. Process. Res. 2005. Vol. 6, № 1. P. 1–9.
196. Závěta K. et al. Superparamagnetic properties of γ -Fe₂O₃ particles: Mössbauer spectroscopy and d.c. magnetic measurements // Czechoslov. J. Phys. 2006. Vol. 56, № 3. P. E83–E91.
197. Da Costa G.M. et al. The center shift in mössbauer spectra of maghemite and aluminum maghemites // Clays Clay Miner. 1994. Vol. 42, № 5. P. 628–633.
198. Gazeau F. et al. Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects // J. Magn. Magn. Mater. 1998. Vol. 186, № 1–2. P. 175–187.
199. Shendruk T.N. et al. The effect of surface spin disorder on the magnetism of γ -Fe₂O₃ nanoparticle dispersions // Nanotechnology. 2007. Vol. 18, № 45. P. 455704.
200. Krupicka S., Závěta K. Magnetic oxides // Ch 5 / ed. Craik D.J. New York: Wiley, 1975. Vol. Part I.
201. Takei H., Chiba S. Vacancy ordering in epitaxially-grown single crystals of γ -Fe₂O₃ // J. Phys. Soc. Jpn. 1966. Vol. 21, № 7. P. 1255–1263.
202. Mørup S., Dumesic J.A., Tøpsoe H.C. Magnetic microcrystals // Appl. Mössbauer Spectrosc. / ed. Cohen R.L. New York: Academic Press, 1980. Vol. II. P. 28.
203. Bødker F. et al. Magnetic properties of hematite nanoparticles // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 61, № 10. P. 6826–6838.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю: заведующему Отделом ядерных методов и магнитных структур ИК РАН, проф. д.ф.-м.н. Любутину Игорю Савельевичу за научные идеи, помощь

в постановке задач, интерпретации результатов и постоянное внимательное отношение к работе.

Благодарность проф. PhD. Chung-Rong Lin, Department of Applied Physics, National Pingtung University (Тайвань) за предоставленные образцы наночастиц сульфидов железа и некоторые сведения о методе синтеза и характеристики наночастиц.

Благодарность к.х.н. Букреевой Т.В. (ИК РАН) и к.ф.-м.н. Марченко И.В. (ИК РАН) за предоставленные образцы полиэлектролитных микрокапсул, модифицированных наночастицами оксида железа, и плодотворное сотрудничество.

Благодарность проф. д.ф.-м.н. Авилову А.С. (ИК РАН) за помощь в интерпретации данных электронной дифракции и плодотворное сотрудничество, проф. д.ф.-м.н. Васильеву А.Л. (ИК РАН) за предоставленные данные просвечивающей и сканирующей микроскопии полиэлектролитных микрокапсул, модифицированных наночастицами оксидов железа.

Благодарность к.ф.-м.н. Сульянову С.Н. (ИК РАН) за проведение эксперимента по порошковой рентгеновской дифракции наночастиц оксида железа в полиэлектролитных микрокапсулах, обработку экспериментальных данных и плодотворное сотрудничество

Благодарность проф. д.ф.-м.н. Овчинникову С.Г. и сотрудникам его лаборатории (Институт физики СО РАН, Красноярск) за проведение экспериментов по изучению магнитооптических свойств наночастиц сульфидов и оксидов железа, интерпретацию полученных результатов и плодотворное сотрудничество.

Искренняя благодарность к.ф.-м.н. Т.В. Дмитриевой, к.ф.-м.н. К.В. Фролову и всем сотрудникам Отдела ядерных магнитных методов и магнитных структур ИК РАН за вдохновение и поддержку в научной работе и творчестве.